

51

Int. Cl. 2:

C 08 F 2-02

18 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 24 49 656 A1

11

# Offenlegungsschrift 24 49 656

21

Aktenzeichen:

P 24 49 656.8-44

22

Anmeldetag:

18. 10. 74

43

Offenlegungstag:

4. 12. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

29. 5. 74 Großbritannien 23751-74

54

Bezeichnung:

Neue form- und härtbare Zusammensetzung, Verfahren zur Herstellung derselben und Herstellung von Mehrkomponenten-Kompositen

71

Anmelder:

Imperial Chemical Industries Ltd., London

74

Vertreter:

Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R., Dipl.-Ing.;  
Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Osborn, Peter George, Bourne End, Buckinghamshire;  
Osmond, Desmond Wilfred John, Windsor;  
Thorpe, Barrie John, Maidenhead; Berkshire (Großbritannien)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

BEST AVAILABLE COPY

DT 24 49 656 A1

ORIGINAL INSPECTED

11.75 509 849/612

48/70

PATENTANWALTSBÜRO

2449656

**TIEDTKE - BOHLING - KINNE**

TEL. (089) 53 20 53-66 TELEX: 524 845 lipat CABLE ADDRESS: Germanipatent München

8000 München 2

Bavariaring 4

Postfach 202403, 18. Oktober 1974

case PV 27034 - B 6283

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

London, Großbritannien

Neue form- und härtbare Zusammensetzung, Verfahren zur Herstellung derselben und Herstellung von Mehrkomponenten-Komposits

Gegenstand der Erfindung sind neue härtbare Zusammensetzungen mit verbesserten Fabrikationseigenschaften, ein Verfahren zur Herstellung derselben und deren Verwendung zur Erzeugung von Kompositmaterialien, die unter gewissen Umständen erwünschte Kombinationen von Steifheit, Festigkeit und Zähigkeit besitzen und auch andere brauchbare Eigenschaften wie gute Abriebfestigkeit und Feuerfestigkeit besitzen können. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf stabile fließfähige härtbare Zusammensetzungen, die eine Dispersion von Teilchen von einem oder mehreren an-

(VI)

509849/0612

organischen Materialien in einem polymerisierbaren organischen flüssigen Präkursor umfassen, auf ein Verfahren zur Herstellung solcher Zusammensetzungen und auf die Erzeugung von Mehrkomponenten-Kompositmaterialien durch Härtung solcher Zusammensetzungen unter Bildung von Materialien, die eine organische Polymermatrix und eine darin dispergierte und mit der Matrix verbundene teilchenförmige anorganische verstärkende Phase aufweisen.

Es ist bekannt, Polymere durch Einbringen von nicht-faserigen teilchenförmigen Füllstoffen zur Kostensenkung und/oder zur Erzeugung eines steiferen Materials zu strecken. Das einfache Vermischen eines solchen Füllstoffs und eines Polymeren führt jedoch üblicherweise zu mechanisch schwachen, spröden Produkten. Kürzlich wurde gezeigt, daß stärkere Kompositmaterialien erhalten werden können, wenn für eine stärkere Bindung zwischen der Polymermatrix und den Füllstoffteilchen gesorgt wird. Es wurde nun gefunden, daß es möglich ist, durch Verwendung von Füllstoffteilchen, die fein zerteilt und in hohen Teilchenkonzentrationen in einer Polymermatrix mit Hilfe eines polymeren Dispergierungsmittels stabil dispergiert sind, Kompositmaterialien von hoher Brauchbarkeit zu erzielen, die gleichzeitig steifer, fester und zäher als bekannte Kompositmaterialien sein können. Es wurde weiter gefunden,

daß die Zubereitung hoch fließfähiger Zusammensetzungen, die hohe Konzentrationen an fein zerteilten Füllstoffteilchen in polymerisierbaren flüssigen Präkursoren aufweisen, durch die Anwendung eines solchen Dispergierungsmittels möglich wird, wobei solche Zusammensetzungen unter direkter Erzielung der genannten verbesserten Kompositmaterialien härtbar sind.

Gemäß eines Aspekts der Erfindung wird eine stabile fließfähige formbare und härtbare Zusammensetzung vorgesehen, die (A) einen organischen flüssigen Präkursor umfaßt, der zu einem festen Polymeren polymerisierbar ist und eine Viskosität von nicht mehr als 50 Poise bei der Temperatur, bei der die Zusammensetzung geformt werden soll, besitzt sowie (B) fein zerteilte Teilchen, wie weiter unten näher gekennzeichnet, von einem oder mehreren anorganischen Füllstoffen, wobei die Teilchen zumindest 20 Vol.% der Gesamtzusammensetzung bilden und (C) ein polymeres Dispergierungsmittel, wie es nachfolgend näher definiert wird, wodurch die Füllstoffteilchen im Zustand einer stabilen "entflochten" Dispersion in dem polymerisierbaren flüssigen Präkursor aufrechterhalten werden.

Unter einem "polymerisierbaren organischen flüssigen Präkursor" als Komponente (A) der Zusammensetzung wird hier ein zu den folgenden Klassen gehörendes Material

verstanden:

- (a) Flüssige Monomere oder eine flüssige Mischung von Monomeren, die unter Bildung eines festen Polymeren polymerisiert werden können, bei dem die wiederkehrenden Einheiten in der Polymerkette durch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen verknüpft sind oder durch solche Bindungen, die durch Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder Silicium unterbrochen sind. Vorzugsweise findet die Polymerisation des Monomeren oder der Monomeren ohne Bildung irgendeines Ausscheidungsproduktes statt; mit anderen Worten werden solche Monomeren bevorzugt, die durch Bindungs-Umlagerungsreaktionen polymerisieren.

Derartige Reaktionen können von den folgenden Typen sein:

- (i) Additionspolymerisationen von Vinyl-, Vinyliden- oder anderen ähnlichen ungesättigten Monomeren;
- (ii) Additionspolymerisationen von cyclischen Monomeren unter Ringöffnung und
- (iii) Kondensationsreaktionen vom Bindungsumlagerungstyp.

Zu Beispielen für solche bevorzugten flüssigen Monomeren vom Typ (i) gehören die äthylenisch ungesättigten Monomeren wie die Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methyl-

methacrylat, Äthylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Äthylacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Äthylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyäthylacrylat, Dimethylaminoäthylmethacrylat und Diäthylaminoäthylmethacrylat; vinylaromatische Verbindungen wie Styrol, Vinyltoluol und Divinylbenzol; Allyläther und -ester wie Allyldiglykoldicarbonat sowie andere Monomere dieser Klasse, zu denen Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Vinylpyrrolidon gehören.

Zu Beispielen für bevorzugte flüssige Monomere vom Typ (ii) gehören cyclische Äther und Formaldehyde wie Trioxan, Lactone und cyclische Ester wie  $\beta$ -Propiolacton,  $\epsilon$ -Caprolacton; Lactame und cyclische Amide wie  $\epsilon$ -Caprolactam, Lauryllactam, Pyrrolidon; cyclische Siloxane wie Octamethylcyclotetrasiloxan.

Zu weiteren Beispielen der bevorzugten Klasse von flüssigen Monomeren gehören die folgenden Paare von "Co-Reaktanten", die durch Reaktionen vom obengenannten Typ (iii) polymerisieren wie: Polyamine und Polyisocyanate, Polyole und Polyisocyanate und Polycarbonsäuren (oder deren Anhydride) und Polyepoxide. Zu geeigneten Polyaminen gehören Äthylendiamin, Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, Diäthylentriamin, Piperazin, m- und p-Xylylendiamin und m- und p-Phenylendiamin. Zu geeigneten

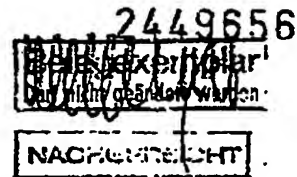
Polyolen gehören Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, Hexamethylenglykol, Tetramethyläthylenglykol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2,6-Hexanetriol, 1,3- und 1,4-Cyclohexandiol und p-Xylylenglykol. Zu geeigneten Polyisocyanaten gehören Hexamethylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan. Zu geeigneten Polycarbonsäuren oder ihren Anhydriden gehören Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure und 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäuren. Zu geeigneten Polyepoxiden gehören die Diglycidyläther von 1,4-Butandiol, Glycerin, Resorcin und Bisphenol A sowie Bis-2,3-epoxy-cyclopentyläther.

(b) Eine Mischung von einem oder mehreren vorgebildeten Polymeren mit einem oder mehreren Monomeren, deren monomere(r) Bestandteil(e) unter Bildung eines festen Polymerproduktes polymerisiert werden kann bzw. können. Das Monomere oder die Monomeren können die gleichen sein wie oben unter (a) beschrieben, wobei solche, die eine Polymerisation vom Bindungsumlagerungstyp eingehen, wiederum bevorzugt sind. Das vorgebildete Polymere bzw. die Polymeren können entweder in Lösung in dem Monomerbestandteil oder in einem darin dispergierten Zustand vorliegen; das Polymere kann entweder das gleiche sein wie das durch

Polymerisation des Monomerbestandteils gebildete oder verschieden davon. Wenn das vorgebildete Polymere in dem Monomerbestandteil löslich ist, kann es entweder mit dem durch Polymerisation des Monomeren gebildeten Polymeren verträglich oder damit unverträglich sein; es kann auch zu einer Pfropfung mit dem Monomeren befähigt sein.

Das vorgebildete Polymere bzw. die Polymeren können nach irgendeinem Polymerisationsweg erzeugt sein und für diesen Zweck hat irgendeine Nebenproduktbildung während der Polymerisation keine Folgen. So können die Polymeren durch Polymerisation in der Schmelze oder in Lösung, durch Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisationsverfahren mit wässriger oder nicht-wässriger Dispersion hergestellt und nach herkömmlichen Verfahren isoliert sein. Wenn das vorgebildete Polymere in der polymerisierbaren Flüssigkeit in Form von dispergierten kolloidalen Teilchen, die in der Flüssigkeit unlöslich sind, vorliegen soll, so können diese Teilchen durch Mahlen von Polymermasse auf den erforderlichen Zerkleinerungsgrad oder zweckmäßiger direkt unter Anwendung von wässrigen oder nicht-wässrigen Dispersionspolymerisationsmethoden hergestellt werden. Dispersionspolymerisationstechniken in wässriger Phase sind in der einschlägigen Literatur sehr weitgehend beschrieben; "nicht-wässrige Polymerisationstechniken" werden





beispielsweise in den Offenlegungsschriften 1.570 771, 1 520 119, 1 570 805, 1 570 804, 1 595 826, 1 770 812 beschrieben.

Durch Anwendung eines vorgebildeten Polymeren, das mit dem durch Härtung des Monomerbestandteils des flüssigen Präkursors gebildeten Polymeren unverträglich ist, erhält man schließlich ein Kompositmaterial, in dem die Polymermatrix selbst eine modifizierte Kompositphase ist, die im allgemeinen eine kontinuierliche Komponente hat, die aus dem Polymeren besteht, das während der Härtung gebildet wird und eine disperse Komponente, die aus den Teilchen des vorgebildeten Polymeren besteht. In dieser Weise kann z.B. eine glasartige Polymermatrix durch Einbau von vorgebildeten gummiartigen Polymerteilchen modifiziert werden. Alternativ kann der Gummi ursprünglich gelöst im Monomeren vorliegen und mit fortschreitender Polymerisation zur Phasentrennung veranlaßt werden. Wenn zwei oder mehrere unverträgliche Polymere ineinander dispergiert werden, so wird die optimale Abgleichung von Eigenschaften üblicherweise erhalten, wenn sie in kolloidalem Maßstab dispergiert sind und wenn die Bindung zwischen den unterschiedlichen Polymerphasen zumindest so fest ist, wie die schwächste anwesende Polymerphase. Diese Bedingungen werden zweckmäßigerweise dadurch gewährleistet, daß man ein Pfropf- oder Block-Copolymeres

ORIGINAL INSPECTED

509849/0612

von den beiden Polymerkomponenten, die in der Dispersion nebeneinander vorhanden und miteinander verbunden sein sollen, vor der Polymerisationsstufe eingeführt oder aktuell in situ während der Polymerisation bildet. Alternativ kann dafür gesorgt werden, daß starke ionische Bindungskräfte an der Grenzfläche zwischen den Polymerphasen ausgebildet werden. Solche Techniken sind in der Polymerdispersions- und Kompositstechnik allgemein bekannt.

Zu Beispielen für im Rahmen der Erfindung geeignet anwendbare gemischte Polymer/Monomer-Systeme gehören:

- (1) "Sirupe" von reaktiven Polymeren wie (i) ungesättigten Polyestern, Urethanen mit Vinylendgruppen und Epoxiden mit Vinylendgruppen, jeweils in Kombination mit und gelöst in einem oder mehreren äthylenisch ungesättigten Monomeren; (ii) Mischungen von Polyhydroxylpolymeren wie  $\alpha,\omega$ -hydroxylischen Polyäthern, Polyestern oder Polybutadienen mit Polyisocyanaten; (iii) Mischungen von polyepoxidhaltigen Polymeren wie epoxidierten Polybutadienen und Novolacen oder oligomeren Diglycidyläthern von Epichlorhydrin und Bisphenol A mit Polyaminen oder Anhydriden.

- (2) "Sirupe" von nicht-reaktiven Polymeren, gelöst in Monomeren;

ORIGINAL INSPECTED

509849/0612

zu solchen, bei denen das bei der Härtung gebildete Polymere mit dem vorgebildeten Polymeren verträglich ist, gehören Poly(methylmethacrylat)/methylmethacrylat und Poly(2,6-dimethylphenylenoxid)/Styrol. Zu solchen, bei denen die beiden Polymeren unverträglich sind, gehören Polyisopren/Acrylnitril, Poly-(butylacrylat)/Methylmethacrylat und Celluloseacetatbutyrat/Methylmethacrylat.

- (3) Dispersionen von Polymeren in Monomeren, in denen sie sich nicht lösen, wie Polybutadien-mikrogel, eingekapselt bzw. umhüllt mit vernetztem Poly(methylmethacrylat) in monomerem Methylmethacrylat, Polyacrylnitril in Methylmethacrylat oder Butylacrylat, vernetztes Poly(butylacrylat) in Acrylnitril und Polyvinylchlorid in Methylmethacrylat.

(c) Ein partiell polymerisiertes Material oder ein Präpolymer, das in der Lage ist, nach irgendeinem bekannten Polymerisationsmechanismus zu Ende zu polymerisieren aber vorzugsweise nach einem Bindungsumlagerungsmechanismus, wie oben unter (a) angegeben wurde. Zu solchen Präpolymeren gehören ungesättigte Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht wie 1,2-ungesättigte Polybutadiene und Polyester mit Vinyl-Endgruppen; Polyepoxide wie epoxidierte Novolace und Polybutadiene und Präpolymere,

die durch partielle Umsetzung von Materialien erhalten werden, welche eine Stufenpolymerisation eingehen, d.h. solche, die nur bei hohen Umwandlungsgraden von Monomeren zu Polymeren Produkte mit hohem Molekulargewicht ergeben; Beispiele für diese Materialien sind die oben unter (a) erwähnten Paare von "Co-Reaktanten", die durch Reaktionen vom Typ (iii) polymerisieren.

Der flüssige Präkursor A kann unabhängig von der Klasse (a), (b) oder (c) derart sein, daß bei der Polymerisation entweder ein kristallines Polymeres oder ein amorphes Polymeres erzeugt wird und im letzteren Falle kann das Polymere entweder glasartig oder gummiartig sein, d.h. es kann eine Glasübergangstemperatur haben, die entweder über oder unter der Umgebungstemperatur liegt. In die Polymeren können nichtreaktive Weichmacher eingebaut werden, wie sie normalerweise mit diesen Polymeren verwendet werden.

Bei der Angabe, daß der organische flüssige Präkursor eine Viskosität von nicht mehr als 50 Poise bei der Temperatur haben sollte, bei der die härtbare Zusammensetzung gemäß der Erfindung geformt wird, wird die Tatsache berücksichtigt, daß dies die Temperatur ist, bei der die Viskosität von größter praktischer Bedeutung für die Fabrikation von Kompositmaterialien aus der

härtbaren Zusammensetzung ist. Wenn die Viskosität bei dieser Temperatur zu hoch ist, wird die Leichtigkeit, mit der die Zusammensetzung geformt werden kann, vermindert. Ein Monomeres kann jedoch bei Zimmertemperatur eine Viskosität über dem genannten Bereich haben, wenn die Formung bei erhöhter Temperatur erfolgt, da die Viskosität normalerweise mit steigender Temperatur abnimmt. Die Temperaturen, bei denen Formgebung und Härtung der Zusammensetzungen erfolgen, fallen nicht notwendigerweise zusammen.

Vorzugsweise sollte die Viskosität des flüssigen Präkursors nicht größer als 10 Poise bei Formungstemperatur sein, und sogar noch mehr bevorzugt werden Werte von nicht mehr als 1 Poise bei dieser Temperatur.

Der teilchenförmige anorganische Füllstoff (B), der in dem polymerisierbaren flüssigen Präkursor gemäß der Erfindung stabil dispergiert ist, wird charakteristischerweise durch ein festes Material mit einem hohen elastischen Schermodul gebildet und zwar mit einem Modulwert von nicht weniger als  $5 \text{ GN/m}^2$  und vorzugsweise nicht weniger als  $10 \text{ GN/m}^2$ . Alternativ können geeignete feste Materialien als solche definiert werden, die eine hohe Knoop-Härte von mehr als 100 aufweisen. Zu Beispielen für geeignete Feststoffe gehören eine breite Vielfalt von Mineralien

wie Aluminiumoxide, Formen von Kieselsäure wie Quarz, Cristobalit und Tridymit, Kaolin und seine Kalzinierungsprodukte, Feldspat, Cyanit, Olivin, Nephelin, Syenit, Sillimanit, Zirkon, Wollastonit, Apatit, Aragonit, Calcit, Magnesit, Baryte, Gips und andere Metallsilicate, Aluminate, Aluminium- bzw. Alumosilicate, Phosphate, Sulfate, Carbonate, Sulfide, Carbide und Oxide; Metalle, die spröde oder duktil sein können, wie Gußeisen, Zinklegierungen, Aluminium, Bronze und Stahl sowie künstliche Materialien wie Gläser, Porzellan, Schlackenasche und Formen von Kohle bzw. Kohlenstoff wie Koks.

Die Angabe, daß die Teilchen des anorganischen Füllstoffs fein zerteilt sind, bedeutet, daß die maximale Größe von irgendwelchen anwesenden Teilchen bei 100  $\mu$  liegt und daß zumindest 95 % (nach der Zahl) der Teilchen von einer Größe von 10  $\mu$  oder weniger sind. Vorzugsweise haben mehr als 99 % (nach der Zahl) der Teilchen eine Größe von 10  $\mu$  oder weniger und im allgemeinen ist es um so besser, je näher der zahlenmäßige Anteil solcher Teilchen 100 % erreicht; so liefert beispielsweise ein Anteil von 99,999 % (nach der Zahl) mit einer Größe von 10  $\mu$  oder weniger sehr befriedigende Ergebnisse. Gleichzeitig wird bevorzugt, daß die maximale Größe irgendeines anwesenden Teilchens 75  $\mu$  betragen sollte, wobei eine Maximalgröße von 50  $\mu$  noch mehr bevorzugt wird. Ferner

wird bevorzugt, daß Teilchen mit einer Größe von  $0,1 \mu$  oder weniger, wenn solche anwesend sind, nur einen geringen Anteil (z.B. nicht mehr als 10 % nach der Zahl) des gesamten Teilchenmaterials ausmachen wegen der großen Mengen an polymerem Dispergierungsmittel, die zu ihrer Stabilisierung im Hinblick auf die sehr große spezifische Oberfläche derselben erforderlich sind.

Die Teilchen des anorganischen Füllstoffs können eine enge oder breite Größenverteilung haben und sie können innerhalb der genannten Größenbereiche einen oder mehrere Vorzugswerte besitzen. Die Teilchengröße der Füllstoffe bezieht sich auf die größten Abmessungen der Teilchen, die von kornförmiger bis plättchenförmiger zylindrischer oder stabähnlicher oder rechteckiger Gestalt sein können. Bevorzugt wird im allgemeinen eine körnige Gestalt der Teilchen im Gegensatz zu plättchen- oder stabförmigen Teilchen, da die Steifheit der Kompositmaterialien, die aus den härtbaren Zusammensetzungen erzeugt werden und die Leichtigkeit der Verarbeitung der letzteren zu Kompositmaterialien dadurch optimiert werden. Für spezielle Anwendungen können jedoch Teilchen mit einem Länge zu Durchmesser bzw. Länge zu Dicke-Verhältnis von nicht mehr als 25:1 wie beispielsweise gewisse Teilchen von Asbest Wollastonit, Siliciumcarbid- oder Siliciumnitrid-"Whiskers", Kaolin oder Aluminium oder Glimmerplättchen angewandt werden.

Der teilchenförmige Füllstoff kann aus lediglich einem der oben genannten Materialien oder aus einer Mischung von zwei oder mehreren solchen Materialien bestehen. Die Teilchen können durch Ausfällung oder Zerstäubung oder aus massivem Material durch herkömmliche Brech- und Mahlverfahren erzeugt werden. Dieser Aspekt der Erfindung wird unten mehr im einzelnen diskutiert.

Es wird auch bevorzugt, daß die Oberflächen der Teilchen zumindest frei von lose gebundenem Wasser sind, wie es beispielsweise durch Erhitzen derselben auf 150°C erreicht wird. In einigen Fällen, wie in solchen, wo ein Silan-Grenzflächenbindemittel verwendet wird, wie unten beschrieben, kann es vorteilhaft sein, den Wassergehalt der Teilchen durch Brennen derselben bei Temperaturen über 400°C noch weiter zu vermindern. Es ist wichtig, daß die verwendeten Teilchen nicht durch absichtlich eingeführte niedermolekulare oberflächenaktive Materialien wie Fettsäuren oder Salze derselben kontaminiert sind, mit denen handelsübliche Füllstoffe gewöhnlich behandelt sind.

Wie bereits angegeben wurde, enthalten die härtbaren Zusammensetzungen zumindest 20 Vol.% an stabil dispergiertem teilchenförmigen anorganischen Füllstoff und sie können bis zu 90 Vol.% dieser Komponente enthalten. Bevorzugte Volumenkonzentrationen an Füllstoff zur Erreichung der



vorteilhaftesten Eigenschaften in den durch Härtung der fließfähigen Zusammensetzungen erhaltenen Kompositmaterialien hängen zu einem gewissen Grade von der Natur des festen Polymeren ab, das beim Härtungsprozeß gebildet wird. Wenn das feste Polymere amorph und glasartig ist oder wenn es kristallin ist, liegt eine bevorzugte Füllstoffkonzentration im Bereich von 35 bis 85 Vol.%, insbesondere 50 bis 80 Vol.%, bezogen auf die gesamte härtbare Zusammensetzung. In Fällen, wo die Füllstoffteilchen stärker an das feste Polymere gebunden werden, wie unten im einzelnen beschrieben wird, können solche Füllstoffkonzentrationen zu einer merklichen Zunahme nicht nur der Steifigkeit sondern auch der Festigkeit der beim Härten erhaltenen Kompositmaterialien (verglichen mit den nicht-modifizierten festen Polymeren) ohne bedeutenden Verlust an Zähigkeit führen. Wenn das feste Polymere gummiartig und die Füllstoffteilchen wiederum stark daran gebunden sind, reicht die bevorzugte Füllstoff-Volumenkonzentration von 20 bis 50 %, bezogen auf die gesamte härtbare Zusammensetzung; die Bruchdehnung und Reißfestigkeitseigenschaften der gehärteten Komposits sind bedeutend besser als diejenigen von nicht-modifizierten Polymeren bei nur mäßiger Erhöhung der Steifigkeit. Füllstoffkonzentrationen über 50 Vol.% können jedoch im Falle von gummiartigen Polymeren für Anwendung in Suspensionsystemen, als Kompressionsblöcke für Brücken oder Montage-

blöcke für Maschinen oder als Dichtungsringe nützlich sein.

Das in den härtbaren Zusammensetzungen angewandte polymere Dispergierungsmittel (C) ist eine "amphipatische" (amphipathic) Substanz mit zumindest einer kettenähnlichen Komponente von einem Molekulargewicht von zumindest 500, die durch den polymerisierbaren organischen flüssigen Präkursor (A) in dem Sinne solvatisiert wird, daß der Präkursor, wenn diese Komponente ein unabhängiges Molekül wäre, bedeutend besser als ein "Theta-Lösungsmittel" für diese sein würde. Die Natur von "Theta-Lösungsmitteln" wird im "Polymer Handbook" (Ed.Brandrup und Immergut, Interscience, 1966) diskutiert. Zusätzlich enthält das Dispergierungsmittel eine oder mehrere Gruppierungen, die zu einer Assoziation (unter Wirkung als Verankerung) mit den Teilchen des anorganischen Füllstoffs (B) befähigt sind.

Bei der Auswahl des zu verwendenden polymeren Dispergierungsmittels ist es wichtig, solche amphipatischen Substanzen mit solvatisierbaren Polymerketten zu vermeiden, die mehrere für den teilchenförmigen Füllstoff (B) substantive (d.h. zur Verankerung befähigte) Gruppierungen enthalten, die so angeordnet sind, daß die Substanzen in der Tat ausflockend und nicht dispergierend wirken. Polymere Dispergierungsmittel werden als solche Polymeren

identifiziert, die bei ihrer normalen Konfiguration an der Grenzfläche zwischen einem anorganischen Teilchen und dem flüssigen Präkursor eine niedrige Konzentration an Verankerungsgruppen zur Außenseite der an den Teilchen adsorbierten Polymerhaut hin haben, während Flockungsmittel charakteristischerweise eine wesentliche oder hohe Konzentration von solchen Gruppen an der Außenseite der Haut aufweisen. Die genauen Bedingungen und Molekultypen, mit denen eine Dispersion eher als eine Flockung erreicht wird, werden für den Fachmann erkennbar sein. So ist irgendeine solvatisierte Polymerkette, die im Hinblick auf Verankerungsgruppen monofunktionell ist, ein polymeres Dispergierungsmittel, aber eine solvatisierte Polymerkette, die in dieser Beziehung polyfunktionell ist, kann entweder ein Dispergierungs- oder ein Flockungsmittel sein. Beispielsweise ist eine solvatisierte Polymerkette von einem Molekulargewicht von 2000 mit einer polaren Verankerungsgruppe wie einer Carbonsäuregruppe an einem Ende ein Dispergierungsmittel, die gleiche Kette mit Säuregruppen an beiden Enden wäre jedoch ein Flockungsmittel. Ähnlich ist ein AB-Block-Copolymeres, bei dem der B-Block solvatisiert und der A-Block relativ unlöslich im flüssigen Präkursor (A) ist und zumindest eine gewisse Affinität zu den Teilchen (B) hat, ein Dispergierungsmittel, ein äquivalentes Block-Copolymeres vom ABA-Typ wäre jedoch ein Flockungsmittel. Solvatisierte Polymerketten mit will-

kürzlich voneinander entfernten Verankerungsgruppen längs der Kette können entweder Dispergierungsmittel oder Flockungsmittel sein-je nach Molekulargewicht der Kette und dem Ausmaß des Abstandes der Verankerungsgruppen, aber im allgemeinen werden Ketten von Molekulargewichten unter 200 000 mit um Molekulargewichts-Intervalle von 10 000 oder mehr voneinander entfernten Verankerungsgruppen Dispergierungsmittel sein, während sehr hochmolekulare Ketten, d.h. solche mit Molekulargewichten von 1 000 000 oder mehr, die Verankerungsgruppen mit ähnlichem Abstand haben, Flockungsmittel sein werden. In allen Fällen spielt es eine Rolle, ob das amphipatische Polymere eine Tendenz zur Verankerung an einem einzelnen Füllstoffteilchen oder an mehr als einem Teilchen hat.

Zu für den Einbau in polymere Dispergierungsmittel geeigneten Gruppen, über die das Dispergierungsmittel mit den anorganischen Teilchen assoziieren und mit diesen verankert werden kann, gehören polare Gruppen oder chemisch reaktive Gruppen, die zu anderen, auf der Teilchenoberfläche anwesenden polaren oder reaktiven Gruppen komplementär sind. Alternativ können Polymerketten(teile) vorgesehen werden, die verglichen mit den oben diskutierten solvatisierten Polymerketten in dem flüssigen Präkursor A relativ unlöslich sind und von denen jedes Segment zumindest eine geringe (wenn nicht spezifische) Affinität

zu den Teilchen besitzt oder es kann eine Kombination von solchen polymeren Ketten und den oben erwähnten polaren oder chemisch reaktiven Gruppen angewandt werden.

Es ist ein wesentliches Merkmal der Erfindung, daß die solvatisierte Komponente des polymeren Dispergierungsmittels oder ein nachfolgendes Reaktionsprodukt desselben, das bei der Härtung der fließfähigen Zusammensetzung erhalten wird, solvatisiert durch die oligomeren oder polymeren Produkte, die im Verlaufe der Härtungsreaktion anfallen, bleiben (oder mit diesen verträglich), so daß eine Flockenbildung und Aggregation der anwesenden anorganischen Teilchen verhindert wird und das Dispergierungsmittel innig in die Polymermatrix der gehärteten Zusammensetzung eingebaut und mit dieser verbunden wird. Obgleich dieses Erfordernis nicht notwendigerweise bedeutet, daß irgendein Teil des Dispergierungsmittelmoleküls chemisch gleich oder ähnlich sein muß wie irgendein vorgebildeter Polymer- oder Oligomerbestandteil des flüssigen Präkursors (A) oder sogar gleich oder ähnlich den bei der Härtung gebildeten festen Polymeren, kann in der Praxis eine solche Verträglichkeit einfach erreicht werden, indem man das Dispergierungsmittel so auswählt, daß es eine solvatisierte Polymerkomponente aufweist, die in ihrer Zusammensetzung derjenigen des endgültigen festen Polymeren ähnlich oder nahe verwandt ist. Allgemein kann es jedoch so einge-

richtet werden, daß die solvatisierten Polymerketten des Dispergierungsmittels funktionelle Gruppen enthalten, über die eine Pfropfung oder Copolymerisation mit den im flüssigen Präkursor (A) anwesenden Monomeren während der Härtungsoperation stattfinden kann. Eine Pfropfung kann im Falle einer Additionspolymerisation von Vinyl- oder Vinylidenmonomeren durch Einbau von beispielsweise copolymerisierbaren Methacrylatgruppen in das Dispergierungsmittelmolekül in der Weise vorgesehen werden, wie es in der GB-PS 1 052 241 beschrieben ist oder durch Einbau von Gruppen, die in Gegenwart von aktiven Radikalen, wie sie durch Zersetzung eines Peroxids erhalten werden, Wasserstoff abziehen bzw. absondern können. Im Falle, daß wärmehärtende Polymere bei der Härtung des flüssigen Präkursors erzeugt werden, können unterschiedliche chemisch reaktive Gruppen wie Hydroxyl, Amino, Carboxyl, Epoxid oder Methylol zur Erzielung einer Pfropfung oder Copolymerisation ausgenutzt werden.

Vorzugsweise sollte die solvatisierte Komponente des polymeren Dispergierungsmittels ein solches Molekulargewicht und/oder eine solche Co-Reaktionsfähigkeit haben, daß sie bei Einbau in die Polymermatrix im Verlaufe der Härtung der Zusammensetzung keinerlei nachteilige Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Polymeren hat. Wenn solvatisierte Komponenten mit einem Molekularge-

wicht in der Nähe der für eine wirksame Stabilisierung genannten unteren Grenze verwendet werden, sollte die fragliche Komponente vorzugsweise irgendeine polymerisierbare oder anderswie reaktive Gruppe enthalten, so daß sie chemisch wie auch physikalisch in die Polymermatrix eingebaut werden kann.

Demgemäß ist es klar, daß die Eignung der solvatisierbaren Komponente eines besonderen Dispergierungsmittels von der Wahl der Polymermatrix abhängt. Beispiele für Dispergierungsmittel, die für eine Verwendung zusammen mit Additionspolymeren, die sich von einem oder mehreren ungesättigten Monomeren ableiten oder "Sirupen" von in solchen Monomeren gelösten hochmolekularen Polymeren besonders geeignet sind, sind Polymere von einem gegenüber dem Matrixpolymeren ähnlichen Molekulartyp mit einem Molekulargewicht im Bereich von 20 000 bis 200 000 mit einer Anzahl von längs der Polymerkette verteilten Gruppen, die gegenüber den anorganischen Teilchen substantiv bzw. verankerungsfähig sind. So ist für einen "Sirup" aus einem 90/10 (Gew./Gew.) Copolymeren von Methylmethacrylat und Butylacrylat in Methylmethacrylat ein 95/5 (Gew./Gew.) Copolymeres von Methylmethacrylat und Methacrylsäure oder einem Metallsalz dieser Säure ein geeignetes Dispergierungsmittel. Andere Comonomere, die polar und gegenüber anorganischen Materialien wirksam sind,

können auch angewandt werden wie z.B. Dimethylamino-  
äthylmethacrylat und quaternäre Ionen davon, Methacryl-  
amid,  $\gamma$ -Methacrylyloxypropyltrimethoxysilan, Addukte  
von Glycidylmethacrylat mit polar-substituierten aroma-  
tischen Säuren wie p-Aminobenzoesäure und Addukte von  
Glycidylmethacrylat mit  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan.

Eine andere Form von Dispergierungsmittel, die be-  
nutzt werden kann, ist ein Copolymeres, das aus solvatisierten  
Polymerketten besteht, die in willkürlichen Intervallen längs  
einer relativ unlöslichen Polymerketten angefügt sind, welch  
letztere ebenfalls willkürlich angefügte Gruppen aufweist,  
die zur Herbeiführung einer Verankerung mit den Teilchen  
des anorganischen Füllstoffs befähigt sind. Solche poly-  
meren Dispergierungsmittel können beispielsweise nach dem  
Verfahren gebildet werden, die in den GB-PSen 1 052 241 und  
1 122 397 beschrieben sind.

Die Verankerungsgruppen, die in das polymere Dis-  
pergierungsmittel eingebaut werden können, sind von mehreren  
unterschiedlichen Typen, für welche die folgenden repräsen-  
tativ sind:

(1) Solche, bei denen wahrscheinlich eine gewisse  
Form von Ionenbindung mit den anorganischen Teilchen aus-  
gebildet wird, wie beispielsweise Carbonsäure- oder Sulfon-  
säuregruppen, die salzhähnliche Bindungen mit Metallionen



oder basenähnlichen Zentren in den Teilchen bilden können oder Amino- oder quaternäre Ammoniumgruppen, die solche Bindungen mit sauren Zentren in den Teilchen bilden können;

(ii) solche, die wahrscheinlich zur Bildung einer kovalenten Bindung mit den Teilchen führen wie z.B. Iso-cyanat oder Alkoxysilangruppen, die mit hydroxylischen Zentren in den Teilchen reagieren können oder Chromylchlorid und andere Chelatbildner, die mit chelatisierbaren Zentren in den Teilchen reagieren können;

(iii) solche, die wahrscheinlich zur Bildung von Wasserstoffbindungen zwischen dem Dispergierungsmittel und dem Teilchen führen wie Carbonsäuregruppen, die mit Hydroxylgruppen in Teilchen in Wechselwirkung treten können;

(iv) solche, über die eine gewisse physikalische Adsorption an der Partikeloberfläche stattfindet wie z.B. durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder van der Waals'sche Kräfte; zu solchen Gruppen gehören Nitro-, Cyano-, Ester-, Amid- und Betaingruppen, deren schwache Wechselwirkungen durch Anfügung der Gruppen in Sequenz an eine relativ unlösliche Polymerkette verstärkt werden können.

Beispiele für Dispergierungsmittel, die für eine Verwendung mit Polymermatrices besonders geeignet sind, die durch Polymerisation Kettenverlängerung und Vernetzung von ungesättigten Oligomeren und ihren Lösungen in ungesättigten

Monomeren erhalten werden, sind Oligomere von ähnlichem Molekulargewicht, die eine oder mehrere ähnliche ungesättigte Gruppen enthalten und eine oder mehrere anhängende polare Gruppen. So ist ein geeignetes Dispergierungsmittel für eine Lösung eines Epoxyharzes (in Styrol), das am Ende doppelt mit Methacrylsäure zu einem Divinyl-ungesättigten Polymeren umgesetzt wurde (solche Materialien werden im Handel unter der Bezeichnung "Derakane" vertrieben) ein Oligomeres, das nur an einem Ende mit Methacrylsäure zur Erzielung eines endständig ungesättigten Körpers umgesetzt worden ist, während das andere Ende mit p-Aminobenzoesäure zur Erzielung einer Endgruppe umgesetzt wurde, die zur Adsorption an anorganischen Teilchenoberflächen befähigt ist.

Dispergierungsmittel, die hier für einen Präkursortyp als besonders geeignet bezeichnet werden, sind nicht notwendigerweise auf die Anwendung zusammen mit diesem Typ beschränkt und dienen nur zur Veranschaulichung dessen, was möglich ist. So kann das obige endständig ungesättigte Dispergierungsmittel in einer einfachen Zusammensetzung auf Methylmethacrylatmonomerbasis in gleicher Weise brauchbar sein.

Ein geeignetes Dispergierungsmittel für die Verwendung in einem von einem Polyol und einem Polyisocyanat abgeleiteten Polyurethan wird durch Pfropfung eines gewissen Anteils der Polyolportion des Präkursors auf ein acrylisches

Polymerrückgrat erhalten, das polare Substituenten enthält. Ein geeignetes Dispergierungsmittel für die Verwendung in einem Epoxyharzsystem kann durch Umsetzung von p-Nitrobenzoesäure mit einigen der Epoxygruppen des Epoxyharzes erhalten werden.

Obgleich das polymere Dispergierungsmittel (C) im Hauptteil der Fälle ein gesondert erzeugter und eingeführter Bestandteil der härtbaren Zusammensetzungen gemäß der Erfindung sein wird, ist dies nicht wesentlich, d.h. es ist möglich, daß irgendein Bestandteil des flüssigen Präkursors (A) selbst die Funktion eines polymeren Dispergierungsmittels übernimmt. So können die endständigen Carboxylgruppen einer ungesättigten Polyesterkette an der anorganischen Teilchenoberfläche adsorbiert werden. Ketten mit Monocarbonsäureenden werden als Dispergierungsmittel wirken, Dicarbonsäureketten dagegen als Flockungsmittel und diese müssen daher zur Erzeugung einer nicht-ausgeflockten Dispersion vermieden werden. Geeignete Polyester können durch Verwendung eines Diolüberschusses zur Bildung eines Polyesters mit niedriger Säurezahl erzeugt werden, und dann kann der Säuregehalt durch Umsetzung mit einem Monoepoxid weiter vermindert werden, wie es beispielsweise in den GB-PSen 1 045 199 und 1 317 605 dargelegt wird. In gleicher Weise ist es möglich, daß ein Dispergierungsmittel in situ während der Dispergierung des Füllstoffs im flüssigen Prä-

kursor gebildet wird, beispielsweise als Folge von darin bereits anwesenden niedermolekularen Substanzen, die Gruppen mit einer Tendenz zur Verankerung am Füllstoff enthalten und sich mit einer solvatisierten Polymerkette vereinigen können. Beispielsweise können sich epoxidhaltige solvatisierbare Polymerketten mit der Aminogruppe eines Aminoalkoxysilans während der Dispergierungsstufe vereinigen bzw. verbinden.

Der Anteil an polymerem Dispergierungsmittel (C), der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen angewandt wird, ist Gegenstand einer breiten Variation, abhängig von der Eigenart der assoziierenden Gruppen im Dispergierungsmittel, des gewählten teilchenförmigen anorganischen Materials, der Oberflächengröße der Teilchen und der Teilchenkonzentration sowie der Eigenart des flüssigen Präkursors, im allgemeinen liegt jedoch ein zufriedenstellender minimaler Anteil bei  $0,01 \text{ g/m}^2$  der Gesamtoberfläche der Teilchen. Ein angemessener minimaler Anteil an polymerem Dispergierungsmittel ist wesentlich um sicherzustellen, daß die anorganischen Teilchen frei von Aggregation in der härtbaren Zusammensetzung vorliegen und so während der Härtung der Zusammensetzung bleiben. Im allgemeinen werden höhere Konzentrationen an polymerem Dispergierungsmittel benötigt, wenn die Konzentration

der anorganischen Teilchen und der Gesamtoberflächenbereich derselben hoch sind und auch wenn der flüssige Präkursor ein lösliches vorgebildetes Oligomeres oder Polymeres enthält. Oberhalb eines gewissen optimalen Pegels wird kein weiterer Vorteil hinsichtlich der Teilchenstabilität durch Erhöhung des Anteils an polymerem Dispergierungsmittel erzielt.

Wenn die härtbaren Zusammensetzungen gemäß der Erfindung zwei oder mehrere Typen von fein zerteiltem Partikelmaterial aufweisen oder wenn zusätzlich zu dem teilchenförmigen anorganischen Füllstoff ein Pigment, auf das weiter unten eingegangen wird, anwesend ist, kann es vorteilhaft sein, zwei oder mehrere unterschiedliche polymere Dispergierungsmittel anzuwenden. Bei diesen Dispergierungsmitteln können die "verankernden" Komponenten je nach Oberflächeneigenschaften der fraglichen Teilchen unterschiedlich ausgewählt werden. Die solvatisierbaren Komponenten des Dispergierungsmittels können entweder die gleichen oder verschieden sein, wobei sie im letzteren Falle jedoch nichtsdestoweniger miteinander und mit den anderen Komponenten der härtbaren Zusammensetzung, wie weiter oben diskutiert, verträglich sein müssen.

Obgleich es zur Erzielung von einigen der günstigen Wirkungen der Erfindung nicht wesentlich sein mag, ist es

ein bevorzugtes Merkmal der härtbaren Zusammensetzungen gemäß der Erfindung, daß sie zusätzlich zu dem polymerisierbaren organischen flüssigen Präkursor (A), dem teilchenförmigen anorganischen Füllstoff (B) und dem polymeren Dispergierungsmittel (C), wie sie bereits beschrieben wurden, eine Substanz enthalten sollten, die aktive Gruppen bietet, durch die sichergestellt werden kann, daß die Polymermatrix und die Teilchen in dem nach Härtung erhaltenen endgültigen Kompositmaterial sehr stark miteinander verbunden sind. Ein gewisser Grad von Bindung zwischen der Matrix und den Teilchen ist stets einfach dank der Anwesenheit des polymeren Dispergierungsmittels vorhanden, dessen Eigenschaften dazu führen, daß es sich an der Grenzfläche zwischen diesen beiden Phasen befindet und eine Affinität für beide zeigt. Um jedoch Kompositmaterialien mit optimalen mechanischen Eigenschaften zu erhalten, ist es notwendig, daß die Festigkeit der Bindung zwischen der Polymermatrix und den Teilchen zumindest so groß sein sollte wie der innere Zusammenhalt von dem schwächeren der Bestandteile, gleichgültig welcher dieses sein mag.

In geeigneten Fällen kann die erforderliche starke Bindung durch die Anwendung eines angemessen gewählten polymeren Dispergierungsmittels herbeigeführt werden, wenn die Kräfte, welche das Dispergierungsmittel mit den

Teilchen vereinigen, ausreichend stark sind und die solvatisierte Komponente des Dispergierungsmittels in der Polymermatrix nach der Härtung vollständig integriert ist - entweder durch chemische Wechselwirkung oder dank der Tatsache, daß es ein verträgliches Polymeres von vergleichbarem Molekulargewicht ist.

Vorzugsweise wird die Ausbildung einer sehr starken Bindung zwischen der Polymermatrix und den Teilchen jedoch durch Einbau eines Bindemittels von geringem Molekulargewicht (in die härtbare Zusammensetzung) erreicht oder ihre Bildung unterstützt und zwar durch Bindemittel des Typs, der eine oder mehrere Gruppen enthält, die zur Wechselwirkung mit Gruppen im anorganischen Material befähigt sind sowie auch eine oder mehrere Gruppen, die mit dem die Matrix im endgültigen Kompositmaterial bildenden Polymeren copolymerisieren oder anderswie darauf aufgepfropft werden können. Bei Verwendung eines niedermolekularen Bindemittels von diesem Typ muß darauf geachtet werden, daß das Bindemittel in gleicher Weise wie das polymere Dispergierungsmittel an der Grenzfläche zwischen den beiden zu bindenden Körpern anwesend ist; das macht es nötig, daß die Anteile oder Verhältnisse der benutzten Dispergierungs- und Bindemittel so kontrolliert werden sollten, daß keines für sich allein eine "satte Abdeckung" der Teilchenoberfläche erreicht, wodurch für die Adsorption des anderen Mittels

kein Platz mehr bliebe.

Der anzuwendende besondere Typ von Bindemittel wird von der Eigenart des anorganischen Füllstoffs und des polymerisierbaren flüssigen Präkursors abhängen. Geeignete Bindemittel sind im allgemeinen Substanzen, die Gruppen enthalten, welche eine Mehrzahl von ionischen, kovalenten oder Wasserstoffbindungen mit den Teilchen bilden können und auch Gruppen, die zur Ausbildung von Bindungen mit der Polymermatrix reagieren können. Geeignete Gruppen für eine Bindung an Teilchen mit hydroxylischen, Metalloxid- oder Kieselsäure- bzw. silicatartigen Oberflächen sind beispielsweise die oligomeren Hydrolyseprodukte von Alkoxysilanen, Chlorsilanen und Alkyltitanaten sowie auch die dreiwertigen Chromkomplexe organischer Säuren. Wenn die Teilchenoberfläche basische Eigenschaften hat wie beispielsweise im Falle von Teilchen von Erdalkalimetallcarbonaten oder von Metallen wie Aluminium, Chrom oder Stahl, werden geeignete Bindungsgruppen durch Carboxylgruppen gebildet. Im Falle von Teilchen mit sauren Oberflächen wie bei Kaolin sind quaternäre Ammoniumgruppen für die Bindung an die Teilchen geeignet.

Für die Ausbildung einer Bindung mit der Polymermatrix geeignete Gruppen sind typischerweise solche, die mit dem



flüssigen Präkursor während der Polymerisationsstufe co-reagieren. So ist ein Grenzflächenbindungsmittel, das eine äthylenisch ungesättigte Gruppe enthält, für die Verwendung mit Additionspolymerisationssystemen geeignet, die Vinyl-, Vinyliden- und ähnliche ungesättigte Monomere umfassen. Ein Mittel, das eine Amino- oder eine Oxirangruppe enthält, ist für die Anwendung zusammen mit epoxygruppenhaltigen Präkursoren geeignet. Zu Beispielen für geeignete Grenzflächenbindungsmittel gehören:

γ-Methacrylyloxypropyl-trimethoxy-silan

γ-Aminopropyl-trimethoxysilan

γ-Glycidylloxypropyl-trimethoxysilan

Vinyl-triäthoxysilan

Vinyl-triacetoxysilan

Vinyl-trichlorsilan

quaternäre Derivate von Dimethylaminoäthyl-methacrylat

Acryl- und Methacrylsäure und ihre Metallsalze

Methacrylatochromylchlorid (chromic chloride)

Maleimidopropionsäure

Succinimidopropionsäure

4-Aminomethylpiperidin

Tetra(isopropyl)- und Tetrabutyltitanat.

Nach Wunsch kann eine Mischung von zwei oder mehreren Grenzflächenbindungsmitteln der beschriebenen Typen verwendet werden.

NACHGERSICHT

Die härtbaren Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können Farbstoffe oder Pigmente enthalten. Diese Bestandteile können in der vollständigen Mischung des flüssigen Präkursors, des fein zerteilten anorganischen Füllstoffs und des polymeren Dispergierungsmittels gelöst oder dispergiert werden oder im Falle von Pigmenten können sie auch zu dieser Mischung als eine vorgebildete Dispersion in dem polymerisierbaren flüssigen Präkursor hinzugefügt werden, die mit Hilfe eines geeigneten Pigment-Dispergierungsmittels wie beispielsweise eines Dispergierungsmittels von dem in der Offenlegungsschrift 1 719 402 oder in der Offenlegungsschrift 2 218 613 der Anmelderin beschriebenen Typ hergestellt worden ist.

In die härtbaren Zusammensetzungen können auch grobe körnige "Füllstoffteilchen" oder grobe faserige Materialien eingebracht werden, die in den anderen Bestandteilen dispergiert (wenn auch nicht stabil dispergiert) sind. Als "grob" wird hier verstanden, daß der mittlere Durchmesser der Körner oder der Faserstränge zumindest zehnmal größer als der mittlere Durchmesser der fein zerteilten anorganischen Füllstoffteilchen, wie oben definiert, ist. Unter diesen Umständen treten die groben Teilchen nicht mit den fein zerteilten Partikeln in Wechselwirkung und in den durch nachfolgende Härtung erhaltenen Kompositmaterialien bildet das erzeugte Polymere zusammen mit den

fein zerteilten Partikeln im wesentlichen einen Binder von hoher mechanischer Güte für das grobteilige Material. Da keine kolloidale Wechselwirkung zwischen den groben und den fein zerteilten Partikeln auftritt, besteht keine Notwendigkeit, das Verhältnis der letzteren zu dem organischen flüssigen Präkursor ausgehend von dem, was bei Abwesenheit des groben Materials gelten würde, abzuändern.

Gemäß eines anderen Aspekts der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von stabilen fließfähigen form- und härtbaren Zusammensetzungen wie oben angegeben vorgesehen, das im wesentlichen dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einem organischen flüssigen Präkursor (A), der zur Bildung eines festen Polymeren polymerisierbar ist und eine Viskosität von nicht mehr als 50 Poise bei derjenigen Temperatur hat, bei der die Zusammensetzung geformt werden soll, fein zerteilte Partikeln (B)-wie weiter oben definiert- von einem anorganischen Füllstoff in Gegenwart eines polymeren Dispergierungsmittels (C), wie es vorstehend beschrieben ist, dispergiert.

Die für die Anwendung bei diesem Verfahren geeigneten polymerisierbaren flüssigen Präkursoren, anorganischen Füllstoffe und polymeren Dispergierungsmittel sind die bereits oben erläuterten. Es ist klar, daß der flüssige Präkursor nach Wahl ein vorgebildetes Polymer ent-

halten kann, das entweder mit dem Polymeren, das durch Härtung der polymerisierbaren Flüssigkeit selbst gebildet wird, identisch oder von diesem verschieden ist. Es ist auch klar, daß zusätzlich zu dem polymeren Dispergierungsmittel ein Grenzflächenbindungsmittel wie oben beschrieben anwesend sein kann. Das Verfahren zur Dispergierung der Teilchen des anorganischen Füllstoffs im polymerisierbaren flüssigen Präkursor kann in irgendeiner der üblicherweise in der Farbenindustrie zur Herstellung von Dispersionen von Pigmenten in flüssigen Trägern angewandten Techniken durchgeführt werden. Wenn also der Füllstoff bereits in der erforderlichen Hauptteilchengröße verfügbar ist, kann das Verfahren zweckmäßigerweise in einem erneuten Dispergieren der Teilchen in dem flüssigen Präkursor unter Verwendung von Techniken wie einem Mahlen in Perl- oder Schlägemühlen bestehen oder nach anderen Verfahren, bei denen die Dispersion Scherkräften ausgesetzt wird und die Teilchenaggregate dabei gelockert und mit der Flüssigkeit durchfeuchtet werden. Alternativ können die fein zerteilten Partikeln direkt in Gegenwart des flüssigen Präkursors oder in einer flüssigen Komponente des Präkursors und auch in Anwesenheit des polymeren Dispergierungsmittels durch Zerkleinern (Zerbrechen) von groben nicht-kolloidalen Teilchen erzeugt werden. Bei einer solchen Verfahrensweise können bequem verfügbare Ausgangsmaterialien wie Glas-sande angewandt und Schwierigkeiten

und Gefahren der Handhabung von feinen Pulvern (wie z.B. Explosionsgefahren oder Schädigungen etwa durch Silikose) vermieden werden und der Grad der Trocknung der anschließend an die normalen Mahlverfahren in wässrigem Medium erforderlich ist, wird dadurch vermindert. Außerdem wurde überraschenderweise gefunden, daß die Kompositmaterialien, die durch Härtung von nach diesem besonderen Verfahren erzeugten fließfähigen Zusammensetzungen erhalten werden, wobei ein Bindemittel auch während der Zerkleinerungsoperation anwesend ist, überlegene Eigenschaften gegenüber solchen haben, die aus fließfähigen Zusammensetzungen erzeugt werden, bei denen die gleichen anorganischen Füllstoffteilchen eingebracht werden, die jedoch durch vorheriges Mahlen im wässrigen Medium und anschließendes normales Trocknen bei 100°C erzeugt wurden. Es wird angenommen, daß diese Vorteile (1) den relativ geringen Anfangsmengen von chemisorbiertem Wasser, das bei Verwendung grober anorganischer Teilchen eingebracht wird, (2) der verminderten Wahrscheinlichkeit einer Kontamination von frisch erzeugten Teilchenflächen durch Wasser oder andere kleine Moleküle und Zunahme der Gelegenheit für starke Adsorption des polymeren Dispergierungsmittels durch solche Flächen und-soweit anwesend-auch des Grenzflächenbindemittels zuzuschreiben sind. Nach Wunsch kann die Zerkleinerung des anorganischen Füllstoffmaterials auch in irgendeiner geeigneten nicht-wässrigen Flüssigkeit, die von derjenigen des flüssigen Präkursors verschieden ist,

vorgenommen werden, wonach die Flüssigkeit durch Trocknen entfernt und die Teilchen dann im flüssigen Präkursor re-dispergiert werden.

Die Zerkleinerung bzw. "Zerstäubung" von grobem Material im Größenbereich von 100 bis einigen 1000  $\mu$  zu kleineren Teilchen erfolgt leicht unter Anwendung herkömmlicher Kugelmøhlen, gerøhrter Kugelmøhlen (attritors) oder Vibrationsmøhlen mit kugelförmigen oder zylindrischen Mahlkörpern, die härter und dichter als das Füllstoffmaterial sind, wobei Verhältnisse von Mahlkörpergröße zur mittleren Anfangsgröße der Teilchen von etwa 10:1 oder bis 100:1 angewandt werden, wenn der flüssige Präkursor hoch viskos ist. Eine mehrstufige Verfahrensweise mit unterschiedlichen Mahlkörpergrößen oder die Anwendung von gemischten Größen und Formen können zur Erzielung von sehr feinen Teilchengrößen oder speziellen Teilchengrößenverteilungen erforderlich sein.

Wenn in die härtbaren Zusammensetzungen ein Grenzflächenbindemittel eingebracht werden soll, kann dieses entweder während oder nach dem Prozeß der Redispersion der anorganischen Teilchen im flüssigen Präkursor oder ihrer Erzeugung durch Zerkleinerung oder je nach Fall eingeführt werden. Das Bindemittel kann einfach zur Dispersion zugemischt werden, vorzugsweise wird jedoch in irgendeiner :

Weise sichergestellt, daß das Bindemittel mit den anorganischen Teilchen assoziiert wird. Wenn beispielsweise das Bindemittel ein Silanderivat, wie weiter oben erwähnt, ist, wird es vorteilhaft sein, Vorkehrungen zu treffen, daß genügend Wasser im System ist oder diesem zugesetzt wird für eine vollständige Hydrolyse der Silanderivate; dies kann durch Aufheizen und die Zugabe eines geeigneten Katalysators wie eines n-Alkylamins oder eines Dialkylzinn-dicarboxylats unterstützt werden.

Härtbare Zusammensetzungen gemäß der Erfindung zeigen bei Lagerung eine ausgezeichnete Kolloidalstabilität; irgendwelche abgesetzten Anteile werden leicht redispergiert und die Ausflockung von anorganischem Teilchenmaterial ist vernachlässigbar, vorausgesetzt, daß die Eigenart und das Verhältnis des polymeren Dispergierungsmittels nach den oben dargelegten Prinzipien gewählt wurden. In Fällen, wo ein Absetzen verhindert werden soll, kann dies durch Zugabe von Bentonit-Tonen, Aerosilen (fumed silicas), hydriertem Rizinusöl oder anderen Materialien, wie sie in der Anstrich- und Kolloidtechnik allgemein bekannt sind, erreicht werden.

Schließlich umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Mehrkomponenten-Kompositmaterialien mit einer organischen Polymermatrix und einer darin dispergierten und damit verbunden teilchenförmigen anorganischen ver-

stärkenden Phase, bei dem eine härtbare fließfähige Zusammensetzung der vorstehend angegebenen Art zur Umwandlung des flüssigen Präkursors in ein festes Polymeres gehärtet wird. Bei einer solchen Kompositmaterial-Herstellung können Mischungen von zwei oder mehreren fließfähigen Zusammensetzungen der vorstehend definierten Art gehärtet werden.

Ein besonderes Merkmal der Erfindung besteht, wie bereits erwähnt, darin, daß die härtbaren Zusammensetzungen hohe Volumanteile an fein zerteilten teilchenförmigen anorganischen Füllstoffen enthalten und trotzdem eine sehr geringe Viskosität behalten. So sind beispielsweise bei Zusammensetzungen mit 50 und 55 Vol.% an fein zerteilten kornförmigen Partikeln relative Viskositäten von nur dem Zehnfachen und Einhundertfachen von derjenigen des flüssigen Präkursors erreichbar. Derartige relative Viskositäten kommen dem mit nicht-aggregierten monodispersen Kugeln erreichbaren Minimum (siehe J.S. Chong, E.B. Christiansen und A.D. Baer in J.Applied Poly. Sci. 15 (1971) 2007 - 2021). sehr nahe.

So werden mit einem Monomeren wie Methylmethacrylat mit einer Viskosität von 0,5 Centipoise Viskositäten der füllstoffhaltigen Dispersion von 5 Centipoise für 50 Vol.%ige Dispersionen und 50 Centipoise für 55 Vol.%ige Dispersionen erreicht. Im Falle eines Harz/Monomersystems mit einer



Viskosität von 5 Poise sind Viskositäten der füllstoffhaltigen Dispersion von nur 50 und 500 Poise bei 50 und 55 vol.%iger Dispersion möglich.

Ein weiteres Merkmal der Erfindung besteht darin, daß die Viskosität der Zusammensetzungen selbst bei sehr niedrigen Schergeschwindigkeiten gering ist, d.h., die Zusammensetzungen sind Newtonsche oder nahezu Newtonsche Flüssigkeiten bei geringen Schergeschwindigkeiten und zeigen keine durch aggregierte oder ausgeflockte Füllstoffe induzierte Thixotropie. Auch besteht wegen der feinen Partikelgröße wenig Neigung zum Absetzen im niederviskosen Medium während der Formungs- und Härtungsprozesse und keine Tendenz zu Dilatationskavitationen, wenn die Zusammensetzungen Schub- oder Scherkräften unterworfen werden, wie sie üblicherweise zu Lückenbildungen bei groben Aufschlemmungen führen.

Diese Eigenschaften machen die Fabrikation von Produkten aus den gehärteten Zusammensetzungen nach Verfahren möglich, die mit bislang bekannten feinteilig gefüllten Zusammensetzungen wegen ihrer hohen und oft nicht-idealen Viskosität nicht angewandt werden können.

Die Anwesenheit des hohen Anteils an anorganischem Material erleichtert ferner das Gießformen großer Gegenstände direkt ausgehend von härtbaren fließfähigen Zusammen-

setzungen bei Drucken von oder nur leicht über Atmosphärendruck; die während der Härtung vom flüssigen Präkursor entwickelte Polymerisationswärme wird durch das Füllstoffmaterial aufgenommen und verteilt. Dieser Faktor vermindert wesentlich die Gefahr von Lücken- oder Blasenbildungen durch siedendes Monomeres und in Fällen, wo ausreichend anorganischer Füllstoff anwesend ist, kann die Möglichkeit der Lücken- oder Blasenbildung vollständig ausgeschaltet werden, da der Temperaturanstieg während der Polymerisation nicht über die Monomer-Siedetemperatur hinausgeht, selbst wenn keine Wärmeaufnahme durch die Form erfolgt, was in der Praxis bei großen Formquerschnitten der Fall ist. In solchen Fällen jedoch, bei denen die Kapazität der Zusammensetzung, als "Wärmesenke" zu wirken, nicht ausreicht, ein Sieden zu verhindern, wie beispielsweise wenn eine schnelle Polymerisation bei einer Temperatur in Nähe des Monomer-Siedepunktes ausgelöst wird, kann eine Lückenbildung dadurch verhindert werden, daß man eine frühzeitige Gelierung der Zusammensetzung durch Einführung eines Vernetzungsmittels in den Härtungsprozeß herbeiführt. Im Falle einer Zusammensetzung auf der Basis von Additionspolymeren kann dies durch die Anwesenheit von polyfunktionelle Elemente umfassenden Teilen des flüssigen Präkursors wie Äthylenglykoldimethacrylat, wenn der Präkursor hauptsächlich auf Methylmethacrylat basiert, erreicht werden. Alternativ kann eine gesonderte Gelierungsreaktion induziert werden

wie die Reaktion von Polyisocyanat mit eine Mehrzahl von Hydroxylgruppen enthaltenden Oligomeren, die im flüssigen Präkursor anwesend sind, wonach die Härtung durch radikal-initiierte Additionspolymerisation beendet wird.

Eine Härtung der Zusammensetzungen gemäß der Erfindung kann nach Wunsch unter Verwendung von geschlossenen Formen bei mehr als Atmosphärendrücken erfolgen und schnelle Härtungen in Abwesenheiten von irgendeiner Vernetzungsreaktion sind dann ohne Sieden von Monomeren möglich, allerdings ist dies mit einer kostspieligen Ausrüstung verbunden und bei sehr großen Formen nicht zweckmäßig.

Eine Anzahl von Verfahrensweisen können für die Fabrikation von Gegenständen aus den gehärteten Zusammensetzungen gemäß der Erfindung angewandt werden. Sie können einfach durch Gießen der Mischung in Formen und Auslösung der Polymerisation geformt werden. Bahnmaterialien bzw. Tafeln oder Bögen, Stäbe, Balken oder Träger und andere zweckmäßige Formen können so ohne weiteres erhalten werden. Die Auslösung kann durch wärmeaktivierte Katalysatoren oder durch Zugabe von Katalysatoren unmittelbar vor der Formung, wenn eine Härtung bei Zimmertemperatur oder niedrigeren Temperaturen erforderlich ist, induziert werden. Eine bevorzugte Abwandlung der einfachen Gießtechnik besteht darin, die härtbare gießfähige Zusammensetzung unter geringem

Druck in geschlossene Formenpaare einzuspritzen; Drucke von weniger als  $0,7 \text{ kg/cm}^2$  sind für dieses Verfahren erforderlich und somit können billige, leichte Formen verwendet werden und Formkörper von sehr großem Oberflächenbereich sind möglich, während normalerweise für herkömmliche gefüllte Zusammensetzungen viel höhere Drucke benötigt werden. Gemäß einer weiteren Variante dieser Technik wird die Form vor dem Einspritzen der Dispersion mit Fasersträngen gefüllt, so daß die Dispersion durch die Faserstrangmaschen hindurchtritt ("resinjection"); hier sind wiederum nur geringe Drucke erforderlich und Formkörper mit großem Oberflächenbereich sind ausführbar. Obgleich das Einspritzen von reaktiven Harzen in geschlossene und mit Fasersträngen gefüllte Formen bekannt ist, ebenso wie die damit verbundenen Vorteile wie z.B. Vermeidung der Schwierigkeiten einer Formung von Faser/Harz-Dispersionen, eine bessere Reproduzierbarkeit als beim Einlegen von Hand möglich ist und die Erzeugung von zwei guten Flächen mit der Möglichkeit der Anformung von Vorsprüngen und Rippen, war es bislang als Verfahren für hochgefüllte Zusammensetzungen nicht praktikabel. Die bislang bekannten gefüllten Zusammensetzungen hatten entweder eine zu hohe Viskosität oder enthielten grobe oder aggregierte Teilchen, die durch die Fasermaschen ausgefiltert werden. Beide Effekte erzeugen einen hohen Gegendruck, was eine Füllung der Form verhindert. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben dagegen eine

sehr geringe Viskosität und sie enthalten auch fein zerteilte, nicht-aggregierte Teilchen. Sie sind daher in der Lage, durch die Fasermaschen hindurchzutreten und die Fasern zu "durchfeuchten".

Die bei diesem Verfahren anzuwendenden Fasern können entweder organische Textilfasern oder anorganische Fasern (z.B. aus Glas oder Metall) sein oder eine Mischung derselben. Sie werden am zweckmäßigsten in Mattenform in die Form eingebracht, obgleich lose zerhackte Stränge und übersprühte Vorformen gebunden mit einer geringen Menge Harz auch angewandt werden können. Im allgemeinen sollte das Fasergeflecht einen Hauptanteil an Poren enthalten, die im Durchmesser fünfmal und vorzugsweise zehnmal größer sind als die mittlere Füllstoffteilchengröße. Diese Bedingung wird am besten für Faservolumina bis zu 40 % durch Verwendung von Fasergeflechten aus Fasersträngen von Dicken erreicht, die zumindest fünfmal, vorzugsweise zumindest zehnmal so groß sind wie die Füllstoffteilchen. Geeignete Fasergeflechte dieses Typs sind handelsüblich erhältlich; im Falle von Glasfasern sind sie als multi-fibrillare Stränge mit 20 bis 1000 10  $\mu$  Fibrillen pro Strang erhältlich. Geflechte aus Fasern mit einem Durchmesser wie die Teilchen oder einem kleineren Durchmesser können auch verwendet werden, jedoch nur mit geringeren Faservolumen.

Kompositmaterialien, die Fasern enthalten, können auch nach konventionellen Techniken wie Einlegen von Hand und Preßformen von Mischungen der härtbaren Zusammensetzungen und gehackten Fasermischungen erzeugt werden. Hier kann wiederum die geringe Viskosität vorteilhaft sein, da sie zu niedrigen Formungsdrucken, einer leichten Benetzung und Entlüftung führt.

Komposit-Sandwichformkörper können mit Vorteil durch Spritztechniken hergestellt werden. So kann man ein Kernmaterial, das beispielsweise ein Schaum von geringer Dichte sein kann, vollständig umhüllen bzw. einkapseln, wobei mit der mit einer Haut aus Komposit gemäß der Erfindung mit hohem Modul und hoher Festigkeit versehenen Kombination sehr steife und feste Strukturen von geringem Gewicht erzeugt werden. Der Kern wird in die Form gebracht - die dann geschlossen wird - und mit der härtbaren fluiden Zusammensetzung umspritzt. Fasermatten können auch zusammen mit dem Kern in die Form gebracht werden; diese dienen zur räumlichen Festlegung des Kerns in der Form und bewirken im übrigen eine erhöhte Zähigkeit bzw. Festigkeit der Hautbereiche des endgültigen Formkörpers. Diese Techniken werden generell in der anhängigen Patentanmeldung Nr. 10 551/72 der Anmelderin beschrieben.

Eine Kern-Kapselung kann auch in der Weise erfolgen,

daß man die fließfähige Zusammensetzung auf alle Seiten des Kerns aufträgt bzw. ausbreitet, bevor dieser in eine Form gebracht wird; diese wird dann geschlossen, wobei überschüssige Flüssigkeit abgequetscht wird. Vor dem Einbringen in die Form können auch Fasermatten auf jeder der Seiten angeordnet werden.

Bei einem anderen Typ von Sandwich-Formkörpern werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen während der Härtungsoperation mit einer Seite einer vorgeformten Bahn oder eines schalenartigen Formkörpers verbunden. So wird beispielsweise ein Formhohlkörper durch Vakuumformung in der Wärme aus einer Kunststoffbahn erzeugt, wobei mit einem Formenpaar als "Hinterlegung" ein versiegelter Hohlraum entsteht, in den die härtbare Zusammensetzung eingespritzt wird, die dann gehärtet wird; in dieser Weise wird ein Kompositprodukt erhalten, bei dem die gehärteten Kompositmaterialien gemäß der Erfindung mit einer Seite des Kunststoffs der Plastikbahn verbunden ist. Auf diese Art und Weise kann ein dünner Plastikformkörper versteift und verstärkt werden, wobei die Einfachheit der Vakuumformung von thermoplastischen Materialien mit der Bequemlichkeit und Leichtigkeit der Spritzformung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei geringem Druck kombiniert wird.

Die härtbaren Zusammensetzungen gemäß der Erfindung

können auch zur Erzielung von komplizierten Hohlkörpern und Rohren einer Rotationsformung unterworfen werden; dabei wird die fließfähige Zusammensetzung in eine Form gebracht und die Form je nach Kompliziertheit des (zu formenden) Gegenstandes während des Härtingsprozesses um eine oder mehrere Achsen gedreht. Hier werden wiederum wegen des Fehlens von irgendwelchen Siedeerscheinungen bei Monomeren, der Leichtigkeit der Entlüftung und guten Fließcharakteristiken der fluiden Zusammensetzung fehlerfreie Formkörper (ohne Blasen und Risse) von erheblicher Größe glatt herstellbar. Wahlweise können auch Fasern in die Form eingeführt werden.

Die gehärteten Formkörper, wie sie vorstehend beschrieben sind, können nach Wunsch durch maschinelle Bearbeitung und Bindungsoperationen weiter verarbeitet werden. Es wurde auch überraschenderweise gefunden, daß die gehärteten Kompositmaterialien gemäß der Erfindung wärmegeformt werden können und ohne Bruch zu starken Ausdehnungen bei einer Temperatur über der Glasübergangstemperatur des Matrixpolymeren, wenn dieses amorph ist oder über seinem Schmelzpunkt, wenn es kristallin ist, befähigt sind. Aufgeheizte Tafeln oder Bahnen können so durch Anwendung von Über- oder Unterdruck und Einziehen oder Pressen derselben in eine Form in die gewünschte Gestalt gebracht werden. Konventionelle Kompositmaterialien, die grobe, schwach gebundene oder aggregierte, teilchenförmige Füllstoffe enthalten, werden



üblicherweise bereits bei geringen Deformationen weiß und brechen und können auf diesem Weg normalerweise nicht thermogeformt werden.

Bei allen obigen Fabrikationsprozessen ist es vorteilhaft, innere und äußere Trennmittel zu verwenden, um ein Anhaften der gehärteten Kompositmaterialien an der Form zu verhindern und ein gutes Oberflächenfinish zu erreichen. Diese Verfahrensweisen sind in der Technik allgemein bekannt. Zu Beispielen für innere Trennhilfen gehören Alkali- oder Erdalkalimetallsalze von Fettsäuren und Alkylphosphate sowie deren neutralisierte Derivate. Zu geeigneten äußeren Trennmitteln gehören Polytetrafluoräthylen-, Silicon- und Polyvinylalkoholüberzüge auf den Formen.

Mehrkomponenten-Kompositmaterialien, die gemäß der bevorzugten Ausführungsart der Erfindung hergestellt sind, bei der die Polymermatrix und die anorganischen Teilchen fest miteinander verbunden sind, zeigen eine unerwartete und wertvolle Kombination von mechanischen und physikalischen Eigenschaften insoweit, als (entgegen zur derzeitigen Praxis) nicht nur die Steifigkeit sondern auch die Festigkeit fortführt anzusteigen, wenn die Konzentration der anorganischen Partikelphase erhöht wird, bis herauf zu maximalen Pegeln, wie vorstehend dargelegt wurde. Die Schlagfestigkeit des Matrixpolymeren bleibt auch weitgehend erhalten und ist in

gewissen Fällen erhöht. Die gehärteten Kompositmaterialien haben gute Abriebfestigkeiten, wenn Teilchen mit einer hohen Mohs-Härte wie Quarz und Aluminiumoxid verwendet werden. Sie können auch wesentlich feuerfester als ungefüllte Polymere sein und selbst wenn sie brennen, ist ihr Beitrag zur Gesamtfeuerentwicklung gering und die Flammengröße und Fortpflanzungsgeschwindigkeit klein. Zusammensetzungen mit besonders hoher Feuerfestigkeit können durch Verwendung fein zerteilter Füllstoffe erhalten werden, die insgesamt oder partiell Hydratwasser enthalten, das in der Hitze freigesetzt wird wie z.B. Aluminiumoxid-trihydrat und Calciumsulfat-hemihydrat.

Produkte, bei denen in den Kompositmaterialien grobe Fasern eingebaut sind, wie vorstehend beschrieben ist, werden bedeutend zäher. Die Verwendung eines groben körnigen Bestandteils macht es möglich, ein Kompositprodukt mit einem anorganischen Gehalt von mehr als 95 % (Gew./Gew.) zu erzeugen, das - obzwar von geringerer Festigkeit als das nicht modifizierte Matrixpolymere - bedeutend fester und abriebfester ist als herkömmlicher hydraulischer Zement.

In Anbetracht des Bereichs von mechanischen Eigenschaften und der möglichen Fabrikationsprozesse, wie sie vorstehend beschrieben sind, sind die Kompositmaterialien gemäß der Erfindung für eine sehr breite Skala von Anwendungen geeignet.

Zu Gegenständen, bei denen das gute Oberflächenfinish, die Abriebfestigkeit, Leichtigkeit der Pigmentierung und erzielbare Feuerfestigkeit vorteilhaft zum Tragen kommen, gehören Arbeitsflächen, dekorative Wandfliesen, Tischlermöbel, Beistelltische und sanitäre Einrichtungen bzw. Produkte. Artikel, bei denen die hohe Steifigkeit und Festigkeit der Komposits und die Leichtigkeit der Fertigung von großen dünnwandigen Formkörpern durch "Resinjection" ausgenutzt werden, sind beispielsweise Fahrzeugkörper bzw. -kabinen, Bäder, Boote und Sitzschalen bzw. Stühle. Zu Gegenständen, die durch Rotationsformung erzeugt werden können, gehören Rohre, Silos, Fahrzeugkörper, Spielzeuge und Vorrattanks.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen weiter erläutert, bei denen die Angaben in Teilen und Prozentsätzen auf das Gewicht bezogen sind, wenn nichts anderes angegeben ist. Die härtbaren Zusammensetzungen wurden, wenn nichts anderes gesagt ist, zu etwa 5 mm dicken Tafeln gegossen; der Biegemodul und die Biegefestigkeit der Produkte wurden bei 25°C durch Dreipunkt-Biegung bestimmt und zwar mit einer Balkenlänge von 10,16 cm und einer Biegegeschwindigkeit von 5 mm/min. Die Schlagfestigkeiten wurden alle bei 25°C mit der Charpy Impact Testing Machine gemäß B.S. 2782: Teil 3, Verfahren/306D (1970) ermittelt. Die Abriebfestigkeit wurde mit einem Taber-Abriebtester (Taber Instrument Corp.) mit CS10 Scheiben und 1000 g

Last für 1000 Zyklen je Test bestimmt. Dabei wurden die Proben zuvor gewogen und nach dem Test und der Gewichtsverlust pro 1000 Zyklen notiert. Die Teilchengrößenverteilungen wurden nach den bekannten Coulter-Zähltechniken ermittelt.

#### Beispiel 1

Dieses Beispiel zeigt die Herstellung einer fließfähigen härtbaren Zusammensetzung aus Methylmethacrylat und Quarz-Kieselsäure unter Verwendung eines acrylischen Copolymeren als polymeres Dispergierungsmittel, bei dem eine Verankerung an der Oberfläche der Teilchen durch quaternäre Ammoniumgruppen herbeigeführt wird.

Eine fein zerteilte, trocken gemahlene und luft-gesichtete Quarz-Kieselsäure ("Minusil 5" der Pennsylvania Glass Sand Corporation) mit einer durch Stickstoffadsorption ermittelten spezifischen Oberfläche von  $5,0 \text{ m}^2/\text{g}$  und der folgenden Teilchengrößenverteilung:

Teilchen von  $10 \mu$  oder weniger: 99,999 % (nach der Zahl; 97,5 Gew.%)

Teilchen von  $50 \mu$  oder weniger (100,00 Gew.%)

wurde in Methylmethacrylat (mit 100 ppm "Topanol A"-inhibitor) in Gegenwart von 1,7 Gew.% (bezogen auf die Kieselsäure) eines copolymeren Dispergierungsmittels (Methylmethacrylat: 4,8 Teile, Äthylacrylat: 9,6 Teile,

Dimethylaminoäthylmethacrylat: 4,8 Teile, quaternisiert mit Benzylchlorid: 4,2 Teile) mit einem durch Gelpermeationschromatographie (G.P.C.) bestimmten  $\bar{M}_w$  von 20 000 sowie in Gegenwart von 1,8 Gew.% (bezogen auf die Kieselsäure)  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan dispergiert zur Erzielung einer sehr fluiden, flockenfreien Dispersion ("Ford-Becher Nr.4" - Viskosität bei 20°C von 15 s). Die Dispersion enthielt 67 Gew.% Kieselsäure.

100 Gewichtsteile dieser Dispersion wurden auf 100°C erhitzt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 0,6 Gewichtsteilen "Perkadox Y16"\*\*\* versetzt (2 Gew.% des Monomeren). Die so initiierte Dispersion wurde in eine flache, mit "Melinex"\*\*\*\*-film ausgekleidete Plattenform gegossen und 2 Stunden lang auf 50°C und 2 Stunden lang auf 80°C erhitzt. Der fertige Gießkörper war stark glänzend und fehlerfrei, enthielt 50 Vol.% Kieselsäure und hatte einen Biegemodul von 12,6 GN m<sup>-2</sup>, eine Biegefestigkeit von 110 MN m<sup>-2</sup> und eine Charpy-Schlagfestigkeit (ungekerbt) von 6,0 KJ m<sup>-2</sup>.

\* "Topanol A" ist ein Warenzeichen der Imperial Chemical Industries Limited für 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol

\*\* "Perkadox" Y16 ist ein Warenzeichen von AKZO-Novadel für Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat.

\*\*\*"Melinex" ist ein Warenzeichen der Imperial Chemical Industries Limited für ein biaxial orientiertes Poly(äthylenterephthalat)-bahnmateriale.

#### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit einem erhöhten Kieselsäureanteil. So wurde unter Anwendung der gleichen Bestandteile wie oben aber weniger Methylmethacrylat eine 69 gew.%ige Dispersion mit einer Ford-Becher Nr.4-Viskosität bei 20°C von 19 s erhalten. Diese wurde wie in Beispiel 1 beschrieben gehärtet und ergab ein fehlerfreies (riß- und blasenfreies) glänzendes Bahnmateriale mit einem Kieselsäurevolumen von 52,5 %, einem Biegemodul von 12,4 GN m<sup>-2</sup> und einer Biegefestigkeit von 110 MN m<sup>-2</sup>.

#### Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch unter Weglassung des Silanderivats. Auf diese Weise wurde eine fluide Dispersion mit einer Ford-Becher Nr.4-Viskosität bei 20°C von 16 s erhalten. Bei Härtung wie in Beispiel 1 beschrieben wurde ein fehlerfreies glänzendes Bahnmateriale mit einem Kieselsäurevolumen von 52,5 % erhalten, das etwas schwächer und spröder war als das nach Beispiel 2 erhaltene.

#### Beispiel 4

Bei diesem Beispiel wurde das polymere Dispergierungs-

mittel der Beispiele 1 bis 3 durch ein unterschiedliches Acryl-Copolymeres ersetzt, bei dem Carboxylgruppen zur Verankerung mit Kieselsäureteilchen anwesend waren.

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß das in diesem Beispiel verwendete Dispergierungsmittel durch 3,4 Gewichtsteile (bezogen auf die Kieselsäure) eines copolymeren Dispergierungsmittels (Methylmethacrylat: 98 Teile, Methacrylsäure: 2 Teile mit einem  $M_w$  (G.P.C.) von 110 000) ersetzt wurde. Auf diese Weise wurde eine fluide Dispersion erhalten. Der fertige Gießkörper war glänzend und fehlerfrei und hatte einen Biegemodul von  $10,4 \text{ GN m}^{-2}$ , eine Biegefestigkeit von  $127 \text{ MN m}^{-2}$  und eine Charpy-Schlagfestigkeit von  $6,5 \text{ KJ m}^{-2}$ .

#### Vergleichsbeispiele A-F

Zur Veranschaulichung der Bedeutung der Anwesenheit eines polymeren Dispergierungsmittels wurde eine Anzahl von Zusammensetzungen unter Verwendung des gleichen Quarz-Silicas in der gleichen Konzentration wie zuvor aber entweder unter Weglassung des polymeren Dispergierungsmittels insgesamt oder durch Ersatz mittels eines herkömmlichen Dispergierungsmittels hergestellt und geprüft.

#### Vergleichsbeispiel A

Das Quarz-Silica von Beispiel 1 (67 Gewichtsteile) wurde

unter Scherwirkung in 33 Gew.% Methylmethacrylat eingearbeitet. Dabei wurde ein pulveriger Kuchen mit keinerlei Fließfähigkeit erhalten.

#### Vergleichsbeispiel B

Das Quarz-Silica wie in Beispiel 1 (67 Gew.%) wurde in eine Mischung von 31,2 Gew.% Methylmethacrylat und 1,14 Gew.%  $\gamma$ -Methacrylyloxypropyl-trimethoxysilan (1,7 Gew.%, bezogen auf das Silica) unter Scherwirkung eingearbeitet. Auf diese Weise wurde eine sehr dicke, geflockte Mischung erhalten, die nicht gegossen werden konnte. Diese wurde preßgeformt und gehärtet, wie in Beispiel 1 beschrieben, zur Erzielung eines rissigen fehlerhaften Bahnmaterials.

#### Vergleichsbeispiel C

Das Quarz-Silica wie in Beispiel 1 (67 Gew.%) wurde in eine Mischung von 30 Teilen Methylmethacrylat, 1,14 Gew.%  $\gamma$ -Methacrylyloxypropyl-trimethoxysilan und 1,2 Gew.% Natriumstearat unter Scherwirkung eingearbeitet. Auf diese Weise wurde eine dicke, geflockte Mischung erzeugt, die nicht gegossen werden konnte und beim Formpressen und Härten wie in Beispiel 1 zu einem rissigen blasigen Gießkörper führte.

#### Vergleichsbeispiel D

Wiederholung des Vergleichsbeispiels C unter Ersatz



von Natriumstearat durch ein Nonylphenol/Äthylenoxid-Kondensat.

Ergebnis: Eine ausgeflockte Mischung und ein rissiges blasiges Gießprodukt.

#### Vergleichsbeispiel E

Wiederholung von Vergleichsbeispiel C unter Ersatz von Natriumstearat durch Cetylpyridiniumbromid.

Ergebnis: Eine ausgeflockte Mischung und ein rissiges blasiges Gießprodukt.

#### Vergleichsbeispiel F

Zur Veranschaulichung der verbesserten mechanischen Eigenschaften der in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen gefüllten Zusammensetzungen im Vergleich zu den Eigenschaften des Matrixpolymeren wurde das in Beispiel 1 verwendete Methylmethacrylat unter den gleichen Bedingungen, wie in diesem Beispiel beschrieben, polymerisiert. Das erhaltene Polymere hatte einen Biegemodul von  $3,0 \text{ GN m}^{-2}$ , eine Biegefestigkeit von  $100 \text{ MN m}^{-2}$  und eine Schlagfestigkeit von  $6-8 \text{ KJ m}^{-2}$ .

#### Beispiele 5 - 11

Bei dieser Serie von Beispielen wurden Dispersionen von fein zerteiltem  $\alpha$ -Quarz-Silica durch Zerkleinerung

(Brechmahlen) von grobem Silica-Glassand im Monomeren hergestellt.

#### Beispiel 5

312 g grober Quarzsand für die Glasherstellung (Harrison Meyer 44 431), von dem 80 bis 86 Gew.% eine Teilchengröße zwischen 150 und 420  $\mu$  hatten, 133 g Methylmethacrylat, 0,45 g (0,15 Gew.%, bezogen auf die Kieselsäure)  $\gamma$ -Methacrylyloxypropyl-trimethoxysilan und 2,8 g copolymeres Dispergierungsmittel (98:2 Methylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymeres mit  $M_v$  110 000 (G.P.C.)) wurden zusammen mit 1050 g 3/8 Zoll (0,95 cm) Steatitkugeln in eine 9,1 l Kugelmühle gegeben. Das Verhältnis der Beschickung zu den Hohlräumen zwischen den Kugeln lag bei 1/1. Die Mühle wurde 24 Stunden lang mit 60 Upm in Rotation versetzt. Nach Abtrennen der Kugeln wurde eine Dispersion von 73 Gew.% fein zerteiltem Quarz-Silica im Monomeren erhalten, die eine Ford-Becher Nr.4-Viskosität von 58 s bei 20°C und eine Viskosität von 0,4 Poise bei einer Schergeschwindigkeit von 20  $s^{-1}$  und 25°C hatte. Der so erhaltene Quarz hatte eine Teilchengrößenverteilung von:

Teilchen von 10  $\mu$  oder weniger: 99,7%(nach der Zahl;  
55,0 Gew.%)

Teilchen von 50  $\mu$  oder weniger - (100,0 Gew.%)

Die spezifische Oberfläche des Sandes nach der Zerkleinerung lag bei etwa  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ; die spezifische Oberfläche vor der Zerkleinerung war kleiner als  $0,10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Zu 173,7 g der obigen Dispersion wurden 15,3 g Methylmethacrylat und 1,18 g "Perkadox Y16"-Initiator (2 Gew.% bezogen auf das Gesamtmonomere) hinzugefügt. Die Dispersion wurde dann wie in Beispiel 1 beschrieben gegossen und gehärtet. Auf diese Weise wurde ein glänzendes fehlerfreies Bahnmaterial mit 67 Gew.% (50 Vol.%) Kieselsäure erhalten; seine mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

#### Beispiel 6

Der Zerkleinerungsprozeß von Beispiel 5 wurde wiederholt jedoch unter Weglassung des Silanderivats. Eine fluide Dispersion von 73 Gew.% kolloidalem feinen Silica in Methylmethacrylat mit einer ähnlichen Viskosität und einem ähnlichen Teilchengroßenbereich wie die Dispersion von Beispiel 5 wurde erhalten. Zu 173,3 g dieser Dispersion wurden 15,3 g Methylmethacrylat und 1,18 g "Perkadox Y16"-Initiator hinzugegeben. Die Dispersion wurde dann, wie in Beispiel 1 beschrieben, gegossen und gehärtet. Auf diese Weise wurde ein glänzendes fehlerfreies Bahnmaterial mit 67 Gew.% (50 Vol.%) Silica erhalten, dessen mechanische Eigenschaften in Tabelle 1 wiedergegeben sind.

Vergleichsbeispiel G

Der in Beispiel 6 beschriebene Mahlprozeß wurde wiederholt, jedoch unter Weglassung des copolymeren Stabilisators. Auf diese Weise wurde eine geflockte Mischung erhalten, die nicht von den Steatit-Mahlkörpern getrennt werden konnte.

Beispiel 7

Zu 173,7 g der wie in Beispiel 6 beschrieben erzeugten Dispersion wurden 15,3 g Methylmethacrylat, 1,18 g "Perkadox Y16"-Initiator und 0,19 g  $\gamma$ -Methacrylyloxypropyltrimethoxysilan (0,15 % Trockengewicht, bezogen auf das Silica) hinzugegeben. Die Dispersion wurde 24 Stunden lang stehengelassen und dann, wie in Beispiel 1 beschrieben, gegossen und gehärtet zur Erzeugung eines glänzenden fehlerfreien Bahnmaterials mit 50 Vol.% Silica mit den in Tabelle 1 wiedergegebenen mechanischen Eigenschaften.

Beispiel 8

Beispiel 7 wurde wiederholt, nur daß die Dispersion in Gegenwart des Silanderivats 5 Minuten lang auf 100°C erhitzt und dann vor der Zugabe des Initiators auf Zimmertemperatur abgekühlt und gehärtet wurde. Ein glänzendes fehlerfreies Bahnmaterial mit 50 Vol.% Silica und mit den in Tabelle 1 angegebenen mechanischen Eigenschaften wurde erhalten.

Beispiel 9

Beispiel 7 wurde wiederholt, jedoch unter Zusatz von 0,050 g n-Propylamin. Die mechanischen Eigenschaften des gehärteten Produktes sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel 10

1560 g des in Beispiel 5 beschriebenen groben Silica-sandes, 600 g destilliertes Wasser und 1,2 g Natriumhydroxid wurden in eine 4,5 l Kugelmühle zusammen mit 5300 g 3/8 Zoll (0,95cm) Steatit-Kugeln gegeben. Die Kugelmühle wurde 24 Stunden lang wie in Beispiel 5 in Rotation versetzt und nach Abtrennen der Kugeln von der Beschickung wurde eine fluide Dispersion von feinem Silicasand in Wasser erhalten. Das Silica hatte eine Teilchengröße nach der Zerkleinerung ähnlich wie in Beispiel 5 mitgeteilt. Die Dispersion wurde dann mit 0,15 Gew.% (des Sandes)  $\gamma$ -Methacrylyloxypropyl-trimethoxysilan in Form einer 5 %igen Lösung in Wasser mit einem mit Essigsäure eingestellten pH-Wert von 3,5 behandelt. Die Dispersion wurde über Nacht luftgetrocknet und dann 2 Stunden lang in einem Ofen bei 185°C. Zu 312 g des so erhaltenen trockenen silanbehandelten Silicas wurden dann 149 g Methylmethacrylat-Monomer und 2,8 g des copolymeren Dispergierungsmittels, wie in Beispiel 5 beschrieben, hinzugegeben. Die Dispersion wurde 1 Stunde zur Redispersion der Teilchen unter Scherwirkung gemischt und so eine fluide stabile Dispersion erhalten. Diese Dispersion

wurde dann, wie in Beispiel 1 beschrieben, initiiert, gegossen und gehärtet zur Erzielung eines fehlerfreien Bahnmaterials mit 50 Vol.% Silica und den in Tabelle 1 wiedergegebenen mechanischen Eigenschaften.

#### Beispiel 11

Beispiel 5 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von 4,5 g  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan anstelle des  $\gamma$ -Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilans.

TABELLE 1

Typ der Zusammen- setzung	Biege- modul GN m <sup>-2</sup>	Biegefes- tigkeit MN m <sup>-2</sup>	Charpy-Schlag- festigkeit KJ m <sup>-2</sup>
Beispiel 5 Zugabe von Silan- derivat vor dem Mahlen	12,5	114 <sup>±</sup> 6	6,8
Beispiel 6 Kein Silanderivat	12,0	60 <sup>±</sup> 3	2,5
Beispiel 7 Zugabe von Silan- derivat nach dem Mahlen	12,0	78 <sup>±</sup> 5	3,9
Beispiel 8 Zugabe von Silan- derivat nach dem Mahlen und nach- folg.Erhitzen	13,0	120 <sup>±</sup> 4	6,4
Beispiel 9 Zugabe von Silan- derivat nach Mah- len mit n-Propyl- amin-Katalysator	13,0	120 <sup>±</sup> 9	6,3
Beispiel 10 in Wasser gemah- lener Sand, be- handelt mit Silan- derivat, getrocknet und dann im Mono- meren redispergiert	12,0	73 <sup>±</sup> 4	3,7
Beispiel 11 anderes Silanderi- vat als in den Bei- spielen 5-10	13,0	74	1,8
Vergleichs-ungefüllte Polymer- beispiel F matrix	3	100	6-8

In der obigen Tabelle zeigen die Ergebnisse von Beispiel 5 die Wirksamkeit der Zugabe des Grenzflächenbindemittels während der Zerkleinerungsstufe zusammen mit dem polymeren Dispergierungsmittel im Vergleich zu der Zugabe nach der Zerkleinerung (Beispiel 7) oder einer Vorbehandlung des wässrig gemahlenen Silicas (Beispiel 10). Die Beispiele 8 und 9 zeigen die Vorteile von Wärme- und katalytischer Behandlung zur Begünstigung der Ausnutzung des Grenzflächenbindemittels. Die relativ "mageren" Eigenschaften des Produkts von Beispiel 11 veranschaulichen die Wichtigkeit der Auswahl eines Grenzflächenbindemittels, das mit der Polymermatrix reagieren kann; Beispiel 6 zeigt, daß die Weglassung von zugesetztem Bindemittel zu einem ähnlichen Ergebnis führt.

#### Vergleichsbeispiele H-I

Durch diese beiden Beispiele wird die Bedeutung der Verwendung von fein zerteilten Partikeln des anorganischen Füllstoffs veranschaulicht.

#### Vergleichsbeispiel H

Der grobe Silica-Sand (mittlere Teilchengröße: 250  $\mu$ ) von Beispiel 5 wurde mit dem Methylmethacrylat, Silanderivat und polymerem Stabilisator, die in diesem Beispiel beschrieben werden, zu einem Brei mit 67 Gew.% Silica vermischt, das sich zu rasch absetzt, als daß ein Gießen möglich



gewesen wäre. Zur Erzielung einer Probe für den Vergleich wurde der Sand in einem "Sirup" von 7,8 Teilen Polymethylmethacrylat und 51,2 Teilen Methylmethacrylat zusammen mit dem Silanderivat und dem polymeren Dispergierungsmittel gemäß Beispiel 5 aufgeschlemmt. Die so erhaltene sirupartige Aufschlemmung wurde 5 Minuten lang auf 100°C erhitzt, abgekühlt und dann initiiert und, wie in Beispiel 1 beschrieben, gegossen. Die Form wurde während der Härtung zur Verhinderung von Absetzerscheinungen gedreht. Der so erhaltene Gießkörper hatte eine raue Oberfläche infolge der Anwesenheit von groben Silica-Partikeln. Die mechanischen Eigenschaften des Produkts sind in Tabelle II wiedergegeben.

#### Vergleichsbeispiel I

In eine Kugelmühle wurde grober Sand, Monomeres und andere Bestandteile, wie in Beispiel 5 beschrieben, gegeben, jedoch wurde die Mischung nur 2 Stunden lang anstelle von 24 Stunden gemahlen. Auf diese Weise wurde ein Schlamm mit Teilchen der folgenden Größenverteilung erhalten:

Teilchen von 10 $\mu$ oder weniger:	98 % (nach der Zahl; 7 Gew.%)
Teilchen von 50 $\mu$ oder weniger:	- (29 Gew.%)
Teilchen von 100 $\mu$ oder weniger:	- (55 Gew.%)
Teilchen von 250 $\mu$ oder weniger:	- (96 Gew.%)

Die durch Stickstoffadsorption bestimmte spezifische Oberfläche der Teilchen lag bei 0,16 m<sup>2</sup>/g. Da sich die Auf-

schlemmung für ein direktes Gießen zu rasch absetzte, wurde Polymethylmethacrylat zugesetzt und monomeres Methylmethacrylat zur Erzielung eines verarbeitbaren "Sirups" abgedampft, bei dem das Gewichtsverhältnis von Polymer zu Monomer bei 1 zu 6,6 lag. Die sirupartige Aufschlemmung wurde dann 5 Minuten lang auf 100°C erhitzt, abgekühlt, initiiert, wie in Beispiel 1 gegossen und in einer rotierenden Form zur Verhinderung von Absetzerscheinungen gehärtet. Das erhaltene Bahnmateriale hatte eine raue Oberfläche infolge der Anwesenheit von groben Sandteilchen. Die mechanischen Eigenschaften des Produkts sind in Tabelle II wiedergegeben.

TABELLE II

	Teilchengröße (Gew.%)	Biege- modul GN m <sup>-2</sup>	Biegefestigkeit MN m <sup>-2</sup>	Schlag- festigkeit KJ m <sup>-2</sup>
Beispiel 8	55 % ≤ 10 μ 100 % ≤ 30 μ	13,0	120	6,3
Vergleichs- beispiel I	55 % ≤ 100 μ 96 % ≤ 250 μ	10,9	71	3,2
Vergleichs- beispiel H	50 % ≤ 200 μ 99 % ≤ 450 μ	9,7	37	2,4

Die obigen Zusammensetzungen dienen der Veranschaulichung, daß zusätzlich zu den Problemen der Handhabung grobteiliger Aufschlemmungen merklich schlechtere mechanische Eigenschaften

bei Verwendung von groben Teilchen erhalten werden im Vergleich zu Eigenschaften von Produkten gemäß der Erfindung, wie sie bei Beispiel 8 zu beobachten sind.

#### Beispiele 12 - 14

Die Verfahrensweise von Beispiel 5 wurde wiederholt, nur daß die Konzentration an Silanderivat auf 1,5 Gew.% (bezogen auf Silica) erhöht wurde. Vor der Härtung wurde die Methylmethacrylatkonzentration so eingestellt, daß die endgültigen Silica-Konzentrationen in den gehärteten Schichten 50, 55 und 60 Vol.% (67, 72 und 78 Gew.%) ausmachten. Die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Produkte sind in Tabelle III wiedergegeben.

TABELLE III

Beispiel	Vol.% Kiesel- säure	Biege- modul GN m <sup>-2</sup>	Biege- festigkeit MN m <sup>-2</sup>	Schlag- festigkeit KJ m <sup>-2</sup>	Taber-Abrieb (mg Verlust nach 1000 Zyklen mit 1000 g)
12	50	12	128	6,3	-
13	56	14,8	135	6,1	-
14	60	15,3	150	6,1	13
Vergleichs- beispiel	0	3	100	6-8	99

Die obigen Ergebnisse zeigen, wie die mechanischen

Eigenschaften der gehärteten Komposits mit Zunahme des Teilchenvolumens ansteigen. Ferner zeigen die Ergebnisse der Abriebprüfung eine siebenfache Verbesserung gegenüber dem Basispolymeren.

#### Vergleichsbeispiel J

Ein Versuch zur Erzeugung eines Kompositmaterials gemäß der in den Beispielen 12-14 beschriebenen Verfahrensweise mit einer Silicafraktion von 60 Vol.% unter Verwendung des Silanderivats aber Weglassung des polymeren Dispergierungsmittels führte zu einem rissigen blasenhaltigen Gießkörper.

#### Beispiel 15

Nach einer ähnlichen Mahltechnik wie in Beispiel 5 wurden 2726,50 g grober  $\beta$ -Cristobalit-Silicasand einer mittleren Korngröße von 200  $\mu$ , 903,85 g Methylmethacrylat (mit 100 ppm "Topanol A"), 7,81 g  $\gamma$ -Methacrylyloxypropyl-trimethoxy-silan und 57,89 g eines 98:2-Methylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymer-Dispergierungsmittels zusammen mit 9700 g Steatit-Kugeln in eine 9,1 l Kugelmühle gegeben und 20 Stunden lang mit 60 Upm Rotation der Mühle gemahlen. Danach wurden 254,32 g Rutil-Titandioxid-Pigment zugesetzt. Die Mühle wurde weitere 4 Stunden lang in Rotation versetzt und die Dispersion dann von den Kugeln getrennt. Die fließfähige Dispersion enthielt 77,8 Gew.% Cristobalit-Silica und Pigment-

teilchen; die Teilchengrößenverteilung nach dem Mahlvorgang war:

Teilchen von 10 $\mu$ oder weniger	99 % (nach der Zahl; 70 Gew.%)
Teilchen von 50 $\mu$ oder weniger	- ( 99 Gew.%)
Teilchen von 75 $\mu$ oder weniger	- (100 Gew.%)

Zu 309 Teilen der Dispersion wurden 1,18 Teile "Perkadox Y16"-Initiator hinzugegeben und dann 9,64 Teile Methylmethacrylat abgedampft. Die Dispersion wurde in eine Tafelform aus rostfreiem Stahl gegossen, die mit einem Trennmittel beschichtet war und dann, wie in Beispiel 1 beschrieben, gehärtet. Es wurde eine glänzende fehlerfreie Tafel mit 64 Vol.% (81 Gew.%) Silica- und Rutilteilchen erhalten. Das Produkt hatte folgende mechanische Eigenschaften:  
Biegemodul: 16,60 GN m<sup>-2</sup>; Biegefestigkeit: 139,7 MN m<sup>-2</sup>  
und Schlagfestigkeit: 4,9 KJ m<sup>-2</sup>.

#### Beispiele 16 und 17

Bei diesen Beispielen wurde die Dispersion des anorganischen Füllstoffs im flüssigen Präkursor durch "in situ"-Bildung des Calciumsalzes eines sauren copolymeren Dispergierungsmittels stabilisiert.

#### Beispiel 16

Eine Mischung von 1333,5 g grobem  $\beta$ -Cristobalitsand wie in Beispiel 15, 3,82 g  $\gamma$ -Methacrylyloxypropyl-trimeth-

oxysilan, 120 g Rutil-Titandioxid, 14,15 g eines Copolymeren von Methylmethacrylat und Methacrylsäure im Molverhältnis von 25:1, 0,36 g (1 Mol-Äquivalent, bezogen auf die im copolymeren Dispergierungsmittel anwesende Säure) Calciumoxid, 556,7 g Methylmethacrylat (mit 100 ppm "Topanol A") wurde in eine 4,5 l Kugelmühle zusammen mit 5200 g Steatit-Kugeln gegeben und die Mühle 24 Stunden lang in Rotation versetzt zur Erzielung einer Dispersion mit 73 Gew.% Teilchen mit einer Teilchengrößenverteilung ähnlich wie in Beispiel 5. Die Dispersion hatte eine Brookfield-Viskosität bei 2 Upm und 20°C von 0,8 Poise. Eine ähnliche, ohne Calciumoxidzusatz erzeugte Dispersion hatte eine Viskosität von 33 Poise bei 2 Upm. Zu 280 Teilen der erstbeschriebenen Dispersion wurden 24 Teile Methylmethacrylat und 2,0 Teile "Perkadox Y16"-Initiator hinzugegeben; in diesem Stadium lag die Brookfield-Viskosität bei 0,2 Poise. Die Dispersion wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gegossen und gehärtet zur Erzielung einer glänzenden Tafel mit 50 Vol.% Silica und Rutil und den folgenden mechanischen Eigenschaften:

Biegemodul:  $10,55 \text{ GN m}^{-2}$ ; Biegefestigkeit:  $113 \text{ MN m}^{-2}$ ;

Schlagfestigkeit:  $5 \text{ KJ m}^{-2}$ .

#### Beispiel 17

Zu 280 Teilen der in Beispiel 15 beschriebenen in der Kugelmühle gemahlene Dispersion wurden 22,32 Teile

einer 45 gew.%igen Lösung eines 90:10 (Gewichtsverhältnis) Methylmethacrylat/Butylacrylat-Copolymeren in monomeres Methylmethacrylat und weitere 1,78 Teile monomeres Methylmethacrylat zusammen mit 1,8 Teilen "Perkadox Y16"-Initiator hinzugefügt. In diesem Stadium lag die Brookfield-Viskosität der Dispersion bei 20 Upm und 20°C bei 53 Poise.

Die Dispersion wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gegossen und gehärtet zur Erzielung einer glänzenden Tafel mit 50 Vol.% Silica und Rutil und den folgenden mechanischen Eigenschaften:

Biegemodul:  $10,80 \text{ GN m}^{-2}$ ; Biegefestigkeit:  $112 \text{ MN m}^{-2}$ ;  
Schlagfestigkeit:  $5 \text{ KJ m}^{-2}$ .

#### Beispiel 18

Die folgenden Komponenten wurden in eine 113,5 l Kugelmühle mit 60 Vol.% 3/8 Zoll (0,95 cm) Steatit-Kugeln gegeben:

Grober Cristobalitsand (wie in Beispiel 15)	2609 Teile
Methylmethacrylat (mit 100 ppm "Topanol A")	1045 Teile
95:5 (Gewichtsverhältnis) Copolymeres von	
Methylmethacrylat und Dimethylaminoäthyl-	26,3 Teile
methacrylat; $M_w = 50\,000$ (G.P.C.)	
$\gamma$ -Methacrylyloxypropyl-trimethoxysilan	7,1 Teile
destilliertes Wasser	1,5 Teile

Das Verhältnis des Volumens der Beschickung zu den Hohlräumen zwischen den Kugeln lag bei 1/1.

Die Mühle wurde 6 1/2 Stunden lang mit 60 Upm in Rotation versetzt, wobei eine Dispersion mit mehr als 98 % Ausbeute mit einer Cristobalit-Teilchengrößenverteilung ähnlich wie in Beispiel 5 erhalten wurde. Sie enthielt 70 Gew.% (50 Vol.%) fein zerteilten Cristobalit und hatte eine Brookfield-Viskosität bei 2 Upm und 20°C von 0,05 Poise. Durch Abdampfen von einigem Methylmethacrylat wurde eine 78 gew.%ige (55,6 vol.%ige) Dispersion mit einer Viskosität von 0,40 Poise erhalten.

Zu der 70 Gew.% Feststoffe enthaltenden Dispersion wurden als inneres Trennmittel 0,15 Gew.% (bezogen auf die Dispersion) eines alkanolamin-neutralisierten Fettsäurephosphats (im Handel bekannt als "Zelec NE" von du Pont) und 2 Gew.% (bezogen auf das Methylmethacrylat) "Perkadox Y16" hinzugegeben. Die Dispersion wurde in eine Glas-Plattenform gegossen und wie in Beispiel 1 gehärtet. Auf diese Weise wurde eine glänzende, fehlerfreie Tafel mit 54 Vol.% Kieselsäure mit den folgenden mechanischen Eigenschaften erhalten:

Biegemodul: 12,1 GN m<sup>-2</sup>; Biegefestigkeit: 140 MN m<sup>-2</sup>;

Schlagfestigkeit: 8,0 KJ m<sup>-2</sup>.



Beispiel 19

In eine Quarzmühle wurden folgende Bestandteile gegeben:

Grobes tunnel-calciniertes Kaolin; mittlere Teilchengröße : 200 $\mu$ ("Molochite 60-80")*	324 g
Methylmethacrylat (100 ppm "Topanol A")	113 g
$\gamma$ -Methacrylyloxypropyl-trimethoxysilan	0,46 g
98:2 -Copolymer von Methylmethacrylat und Methacrylsäure, $M_w = 100\ 000$ (G.P.C.)	2,8 g
3/8 Zoll Steatit-Kugeln	1050 g

Die Mühle wurde 24 Stunden lang mit 90 Upm in Rotation versetzt zur Erzielung einer fließfähigen Dispersion mit 76,3 Gew.% fein zerteiltem calcinierten Kaolin. Die endgültige Teilchengrößenverteilung der Dispersion entsprach:

Teilchen von 10 $\mu$ oder weniger	99,5 % (nach der Zahl; 70 Gew.%)
Teilchen von 50 $\mu$ oder weniger	- (93 Gew.4)
Teilchen von 75 $\mu$ oder weniger	- (97,5 Gew.%)
Teilchen von 100 $\mu$ oder weniger	- (100,0 Gew.%)

Die Dispersion wurde mit weiterem Methylmethacrylat verdünnt, initiiert, gegossen und wie in Beispiel 1 gehärtet zur Erzielung einer fehlerfreien Tafel mit 50 Vol.% anorganischen Teilchen und den folgenden mechanischen Eigenschaften:

Biegemodul:  $13,6 \text{ GN m}^{-2}$ ; Biegefestigkeit:  $130 \text{ MN m}^{-2}$ ;  
Schlagfestigkeit:  $6,6 \text{ KJ m}^{-2}$ .

\* "Molochite" ist ein Warenzeichen der English China Clay Limited für eine Mischung von 56 % Mullit und 44 % amorpher Kieselsäure.

#### Beispiel 20

In eine 4,5 l Kugelmühle wurden folgende Bestandteile gegeben:

Grobes Aluminiumoxid-trihydrat ( $80 \% > \text{BS-Sieb } 300; (> 53 \mu)$ mit 34 Gew.% gebundenem und 0 % freiem Wasser)	1452 g
$\gamma$ -Methacrylyloxypropyl-trimethoxysilan	3,8 g
copolymeres Dispergierungsmittel wie in Beispiel 19	14,16 g
Methylmethacrylat (100 ppm "Topanol A")	556,84 g
3/8 Zoll Steatit-Kugeln	5200 g

Die Mühle wurde 10 Stunden lang mit 60 Upm in Rotation versetzt zur Erzielung einer fein zerteilten niedrig-viskosen Dispersion mit 72 Gew.% Aluminiumoxid-trihydrat in Methylmethacrylat. Die Dispersion wurde initiiert, gegossen und gehärtet wie in Beispiel 1 beschrieben zur Erzielung einer glänzenden fehlerfreien Tafel mit den folgenden mechanischen Eigenschaften:

Biegemodul:  $13,8 \text{ GN m}^{-2}$ ; Biegefestigkeit:  $80,7 \text{ MN m}^{-2}$ .

Bei 1 Minute langem Kontakt mit einem Bunsenbrenner  
 fing die Tafel kein Feuer.

#### Beispiel 21

Die Verfahrensweise von Beispiel 5 wurde wiederholt,  
 wobei jedoch die folgenden Reaktanten in die Mühle gegeben  
 wurden:

Grober $\beta$ -Cristobalitsand wie in Beispiel 15	2478,6 g
Rutil-Titandioxidpigment	223,00 g
Methylmethacrylat (100 ppm "Topanol A")	1045 g
$\gamma$ -Methacrylyloxypropyl-trimethoxysilan	7,1 g
copolymeres Dispergierungsmittel wie in Beispiel 19	26,3 g
3/8 Zoll Steatit-Kugeln	9700 g

Nach 24 Stunden Rotation der Mühle wurde eine Dispersion  
 von 73,5 Gew.% Cristobalit und Rutil im Methylmethacrylat  
 erhalten mit einer Brookfield-Viskosität von 3,5 Poise bei  
 20°C und 20 Upm. Die Teilchengrößenverteilung der Dispersion  
 entsprach folgenden Werten:

Teilchen von 10 $\mu$ oder weniger	99,7 % (nach der Zahl; 80,0 % Gew.)
Teilchen von 50 $\mu$ oder weniger	- (95,5 Gew.)
Teilchen von 75 $\mu$ oder weniger	- (100,0 Gew.)

Nach Verdünnen der Dispersion mit weiterem Monomeren  
 auf eine Brookfield-Viskosität von 0,4 Poise bei 20 Upm und

20°C und Initiierung und Härtung wie in Beispiel 1 beschrieben wurde eine Tafel mit 50 Vol.% Cristobalit und Rutil erhalten, die folgende mechanische Eigenschaften zeigte: Biegemodul:  $10,6 \text{ GN m}^{-2}$ ; Biegefestigkeit:  $118,9 \text{ MN m}^{-2}$  und Schlagfestigkeit:  $5,9 \text{ KJ m}^{-2}$ .

#### Beispiel 22

Die in den Beispielen 20 und 21 beschriebenen Dispersionen wurden in Gewichtsverhältnissen von 2:1 gemischt und dann initiiert und gehärtet wie in Beispiel 1 beschrieben. Die gehärteten Gießkörper hatten die folgenden mechanischen Eigenschaften:

Biegemodul:  $12,4 \text{ GN m}^{-2}$ ; Biegefestigkeit:  $102 \text{ MN m}^{-2}$ .

Wenn ein Ende eines ca. 10 cm langen 1,27 cm dicken Stabes der Zusammensetzung 1 Minute lang horizontal in Kontakt mit einem Bunsenbrenner gehalten wurde, fing die Zusammensetzung Feuer und brannte mit einer kleinen blauen Flamme, die in einigen Sekunden von selbst verlöschte.

#### Beispiel 23

Zu 1600 Teilen der in der Kugelmühle gemahlene Dispersion von Beispiel 21 wurden 43 Teile Polyvinylchloridteilchen ("Corvic P65/50") hinzugefügt und nachfolgend 43 Teile Methylmethacrylat-Monomeres abgedampft. Die Polyvinylchloridteilchen bilden eine Organosol-Dispersion in

Methylmethacrylat-Monomerem. Die Dispersion wurde gegossen und gehärtet wie in Beispiel 1 zur Erzielung einer glänzenden fehlerfreien Tafel mit 53,6 Vol.% Cristobalit und Rutil in einer Matrix von Polymethylmethacrylat und Polyvinylchlorid. Das Produkt hatte ähnliche mechanische Eigenschaften und Oberflächenbeschaffenheit wie das in Beispiel 21 beschriebene. Bei einem Brennversuch wie in Beispiel 22 brannte eine Probe sehr viel langsamer als das Produkt von Beispiel 21.

\*" Corvic P 65/50" ist ein Warenzeichen von Imperial Chemical Industries Limited für ein sprühgetrocknetes emulsionspolymerisiertes Polyvinylchlorid.

#### Beispiel 24

Dieses Beispiel zeigt die Wirkung von Vernetzungen hinsichtlich einer Beschleunigung der Härtung der fluiden Zusammensetzung und der Verhinderung eines Siedens von Monomeren.

Zu 321 g der Dispersion von Beispiel 21 wurden 24,2 g Methylmethacrylat, 6,0 g Äthylenglykoldimethacrylat und 2,36 Teile "Perkadox Y16" hinzugegeben. Die Dispersion wurde in eine vorgeheizte flache Plattenform in einem Ofen bei 80°C gegossen. Nach 6,5 Minuten wurde ein fester fehlerfreier Gießkörper aus der Form entnommen. Die Temperatur innerhalb des Formkörpers erreichte ein Maximum von 154°C.

Die mechanischen Eigenschaften des Produktes waren folgende:

Biegemodul:  $13 \text{ GN m}^{-2}$ ; Biegefestigkeit:  $128 \text{ MN m}^{-2}$  und Schlagfestigkeit:  $4,3 \text{ KJ m}^{-2}$ .

Die Wiederholung der obigen Verfahrensweise jedoch unter Weglassen des Äthylenglykoldimethacrylats führte zur Erzeugung eines blasigen und aufgeblähten Gießkörpers.

#### Beispiel 25

Die Verfahrensweise von Beispiel 24 wurde mit einer Form- und Ofentemperatur von  $90^{\circ}\text{C}$  wiederholt. Nach nur 4 Minuten wurde ein fester fehlerfreier Gießkörper aus der Form entfernt; das erreichte Temperaturmaximum lag bei  $155^{\circ}\text{C}$ .

#### Beispiel 26

In diesem Beispiel wird der "Wärmesenke"-Effekt der anorganischen Teilchen im Hinblick auf eine Verhinderung von Siedeerscheinung beim Monomeren während der Härtungsoperation gezeigt.

Die Dispersion von Beispiel 21 wurde durch Abtrennung von etwas Monomerem so eingestellt, daß der Volumanteil von Cristobalit und Rutil zusammen im Komposit nach der Härtung bei 60 % lag. Die Dispersion wurde mit 2 % "Perkadox Y16"

(bezogen auf das anwesende freie Methylmethacrylat) initiiert und wie in Beispiel 24 bei 80° C gehärtet. Eine feste gegossene Tafel wurde nach 10 Minuten aus der Form entfernt. Im Gegensatz dazu ist eine Bahn mit 50 Vol.% Füllstoff, die unter diesen Bedingungen gehärtet wird, fehlerhaft schlecht und aufgebläht.

#### Beispiele 27-30

Diese Serie von Beispielen zeigt den Bereich der Initiatoren, die für die Härtung der fluiden Zusammensetzungen verwendet werden können und das Fehlen von irgendwelchen starken Wirkungen einer Initiatoränderung auf die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Produkte.

Beispiel 24 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung der nachstehend gezeigten Initiatoren und Mengen:

	Initiator (Gew.% bezogen auf das Monomere)	Temp. (°C)	Härtungs- dauer (min)	Biege- modul (GN m <sup>-2</sup> )	Biege- festigkeit (MN m <sup>-2</sup> )
Beispiel 27	2 % BP 2 % DMPT	23°C	30 min	10,6	116
Beispiel 28	0,5 % Y16 0,5 % ADIB	80°C	10 min	10,16	109
Beispiel 29	0,5 % IPP 0,5 % DCP	80°C	9 min	10,56	114
Beispiel 30	0,1 % IPP 0,9 % BP	80°C	13 min	10,94	111

BP = Benzoylperoxid

DMPT = Dimethyl-paratoluidin

Y16 = "Perkadox Y16" = Bis-(4-tert.butylcylcohexyl)-  
peroxydicarbonat

ADIB = 2,2-Azo-bis-isobutyronitril

IPP = Diisopropyl-peroxydicarbonat

DCP = Dichlorbenzoylperoxid

### Beispiel 31

Dieses Beispiel zeigt die Verwendung eines Rotationsformverfahrens.

Zu 300 g der in der Kugelmühle gemahlene Dispersion von Beispiel 21 wurden weitere 11,3 g des in Beispiel 19 beschriebenen Dispergierungsmittels, 5,5 g Äthylenglykoldimethacrylat, 8,7 g Methylmethacrylat, 1,6 Teile Benzoylperoxid und 1,6 Teile Dimethyl-paratoluidin hinzugefügt. Die Brookfield-Viskosität der so erhaltenen Dispersion lag bei 40 Poise bei 20 Upm und 20°C. Die Dispersion wurde in eine geschlossene 0,57 l kegelförmige Polypropylen-Kübelform (oberer Durchmesser: 12 cm; Bodendurchmesser: 11 cm und 12 cm Länge) gegeben. Der Kübel wurde bei Zimmertemperatur mit 7,0 Upm um die Symmetrieachse und mit 16,5 Upm um die "End-über-End"-Achse gedreht. Nach 30 Minuten wurde ein fehlerfreier dünnwandiger Formkörper erhalten, der exakt die Innenkonturen der Form wiedergab.



Beispiel 32

Dieses Beispiel zeigt die Herstellung eines faser-modifizierten Kompositmaterials.

Als härtbare Zusammensetzung diente die Dispersion von Beispiel 21 mit einer Brookfield-Viskosität von 0,4 Poise bei 20 Upm und 20°C mit zugesetztem Initiator und in gießfertigen Zustand zur Erzielung einer gehärteten Tafel mit 50 Vol.% Cristobalit und Rutilgehalt. Diese Dispersion wurde bei sehr niedrigem Staudruck (weniger als 0,7 kg/cm<sup>2</sup>) unter Verwendung einer Peristaltik-Pumpe in den Boden einer vertikal gehaltenen 0,48 cm dicken flachen Plattenform gepumpt, die zwei Lagen von Glasfasermatten aus zerhackten Strängen (\*Supra E Mat FPL 436\*\*) und zwei Lagen von Glasfaseroberflächenhüllen enthielt. Der Pumpvorgang wurde fortgesetzt, bis die Dispersion vom Kopf der Form austrat. Einlaß und Auslaß wurden dann abgeklemmt zur Versiegelung der Form und die Probe in der Form 2 Stunden lang bei 50°C und nachfolgend 2 Stunden lang bei 80°C gehärtet.

Die endgültige gehärtete Probe war frei von Lufteinschlüssen und Blasen und enthielt 56 Gew.% Cristobalit und Rutil sowie 15,6 Gew.% Glasfaserstränge. Die mechanischen Eigenschaften waren folgende:  
Biegemodul: 12,5 GN m<sup>-2</sup>; Biegefestigkeit: 95,0 GN m<sup>-2</sup> und Schlagfestigkeit: 27,0 KJ m<sup>-2</sup>.

\* "Supra E Mat" ist ein Warenzeichen von Fibre Glass Limited für eine polymerlatex-gebundene Glasfaserstrangmatte aus zerhackten Strängen mit etwa 200 Fasern pro Strang und einem annähernden Einzeldurchmesser der Faser von  $10\ \mu$ .

#### Vergleichsbeispiel K

Es wurde der Versuch unternommen, die im Vergleichsbeispiel I beschriebene Aufschlemmung mit Teilchen größer als  $100\ \mu$  in eine glasfasergefüllte Form unter den in Beispiel 32 angegebenen Bedingungen einzuspritzen. Dabei wurde die Form sehr rasch versperrt, und es konnte keine weitere Aufschlemmung mehr eingespritzt werden. Ein weiterer Versuch wurde unter Verminderung der Silica-Konzentration in der Aufschlemmung auf 40 Vol.% unternommen, jedoch wurde die Form auch hier noch blockiert.

#### Beispiel 33

381 g der in Beispiel 24 beschriebenen Dispersion (50 Vol.% Cristobalit und Rutil im gehärtetem Produkt) wurden mit 2,5 g Benzoylperoxid und 2,5 g Dimethyl-p-toluidin initiiert. Die Dispersion - mit einer Brookfield-Viskosität von weniger als 5 Poise bei 20 Upm und  $20^{\circ}\text{C}$  - wurde dann in eine Kübelform wie in Beispiel 31 beschrieben gegeben, die mit einer Lage eines Oberflächenschleiers und einer Lage von zusammenhängenden Glasfaserstrangmatten ("FPL 455" von Fibreglass Limited; wobei jeder Strang etwa 20 Fasern von  $10\ \mu$  Durch-

messer enthielt) ausgekleidet war. Die geschlossene Form wurde bei Zimmertemperatur 1 Stunde lang in gleicher Weise wie in Beispiel 31 beschrieben in Rotation versetzt. Ein faserverstärkter, dünnwandiger Formkörper wurde so mit vollständiger Durchfeuchtung der Fasern und exakter Wiedergabe der Formkonturen erhalten.

#### Beispiel 34

Eine klare orientierte 0,8 mm gegossene Polymethylmethacrylatplatte ("Perspex" von I.C.I.Ltd) wurde gegen eine Fläche eines 4,8 mm dicken Hohlraums einer Plattenform gebracht. Zwei Lagen von Matten aus zerhackten Fasersträngen wie in Beispiel 32 wurden in die Form gegeben und die Formflächen dann geschlossen. Die Dispersion von Beispiel 32 wurde in die Form in der in diesem Beispiel beschriebenen Art und Weise gepumpt. Nach 10 Minuten Härten bei Zimmertemperatur und Nachhärten bei 80°C wurde ein 4,8 mm dicker Formkörper von hoher Qualität gebildet, der aus einem glasfaserverstärkten Komposit gemäß der Erfindung gebunden an die Acryltafel bestand. Folgende mechanischen Eigenschaften wurden festgestellt:

	Acrylische Seite unter Zug	Acrylische Seite in Kompression
Biegemodul (GN m <sup>-2</sup> )	6,5	6,3
Biegefestigkeit (MN m <sup>-2</sup> )	115	109
Schlagfestigkeit (KJ m <sup>-2</sup> )	22,5	24

Beispiel 35

Die Dispersion von Beispiel 21 wurde durch Zugabe von weiterem Methylmethacrylat modifiziert zur Erzielung einer Dispersion, die nach dem Gießen und Härten wie in Beispiel 1 beschrieben eine 3,3 mm dicke Tafel mit 30 Vol.% Cristobalit und Rutil ergab. Diese Tafel wurde in einem Luftofen auf 180°C erhitzt und dann über einem Loch von 10 cm Durchmesser an Ort und Stelle festgeklemt und Druckluft von einer Seite des Lochs her angewandt und so ohne Bruch des Komposits eine 9 cm hohe Blase aufgetrieben. Die Dicke am Scheitel der Blase lag bei etwa 0,2 mm.

Beispiel 36

Eine 3,3 mm dicke Tafel wurde von der in Beispiel 21 beschriebenen Dispersion mit 50 Vol.% Cristobalit und Rutil gegossen. Die Tafel wurde dann auf 180°C erhitzt und wie in Beispiel 35 beschrieben geblasen. Auf diese Weise wurde ohne Bruch des Materials eine 6 cm hohe Blase geformt.

Beispiel 37

Ein ungesättigtes Polyesterharz mit einem Anteil an Monocarbonsäureenden der Polymerketten, das als polymeres Dispergierungsmittel wirken kann und frei von Ketten mit Dicarbonsäureenden war, welche als Flockungsmittel wirken würden, wurde (unter Verwendung von überschüssigem Glykol) durch Kondensation der folgenden Bestandteile:

Isophthalsäure	26 Teile
Maleinsäureanhydrid	32 Teile
Propylenglykol	42 Teile

in Anwesenheit von Toluol als wassermittelnehmendes Lösungsmittel hergestellt. Glykolverluste wurden durch Verwendung einer kurzen Vigreux-Kolonne verhindert. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis die Säurezahl der Mischung auf 10 mg KOH/g nach Aufsammeln von 11,5 Teilen entwickelten Wassers abgefallen war. Um die Möglichkeit einer Anwesenheit von Ketten mit Dicarbonsäureenden noch weiter herabzusetzen, wurden 3,8 Teile "Cardura E" hinzugegeben und die Mischung bei etwa 230°C gehalten, bis die Säurezahl auf etwa 1,0 mg KOH/g abgefallen war, wobei dann etwa jede zwanzigste Kette mit Säuregruppen endet. Die Charge wurde unter 80°C heruntergekühlt (unter Anlegung von Unterdruck zur Entfernung von möglichst viel Toluol) und die Reaktionsmischung dann auf etwa 70 % Feststoffgehalt mit Styrol verdünnt zur Erzielung einer Viskosität im Bereich von 13 Poise, eines Hydroxylwertes um 25 mg KOH/g nicht-flüchtigen Harzes und eines mittleren Molekulargewichts des Polyesters (Zahlenmittel) von annähernd 2000 bis 3000. Zu diesem Produkt wurden dann 0,02 % (bezogen auf das feste Harz) "Topanol 354" hinzugefügt.

Eine 50 vol.%ige Silica-Dispersion in einer Lösung des Polyesters in Styrol mit 50 % Gehalt an nicht-flüchtigen Anteilen wurde durch Einbringen der folgenden Komponenten

in einen Knetmischer und zweistündiges Durchmischen hergestellt:

Fein zerteiltes Silica	
("Minusil 30"***)	312 Teile
68 gew.%ige Lösung des Polyesters in Styrol, hergestellt wie oben beschrieben	89,3 Teile
Styrol	33,9 Teile
$\gamma$ -Methacrylyloxypropyl-trimethoxysilan	2,98 Teile
1 %ige Lösung von Hydrochinon in Styrol	1,0 Teil

Auf diese Weise wurde eine niederviskose, entflockte Dispersion mit 71 Gew.% Silica mit Selbstentlüftung und Selbsteinstellung erhalten. Die Dispersion wurde mit 1,5 % Benzoylperoxid (bezogen auf das anwesende Harz und Styrol) initiiert. Nach Gießen in eine Glas-Plattenform und einstündigem Härten bei 80°C wurde eine Platte von hoher Güte erhalten. Die Viskositäten und mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle IV wiedergegeben.

\*"Cardura E" ist ein Glycidylester von einer verzweigten gesättigten C<sub>9</sub> bis C<sub>13</sub>-Fettsäure mit einem Epoxidwert von typischerweise 245 von Shell International.

\*\*\*"Topanol 354" ist ein Warenzeichen von Imperial Chemical Industries Limited für 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol.

\*\*\*"Minusil 30" ist ein Warenzeichen der Pennsylvania Glass Sand Company Limited für trocken gemahlene, luft-klassierte  $\alpha$ -Quarz-Kieselsäure mit folgender Teilchengrößenverteilung:

Teilchen von 10  $\mu$  oder weniger 99,8 % Häufigkeit

(52 Gew.%)

Teilchen von 50  $\mu$  oder weniger (86 Gew.%)

Teilchen von 100  $\mu$  oder weniger (100 Gew.%)

#### Beispiel 38

Die folgenden Bestandteile wurden 2 Stunden lang in einem Knetmischer gemischt:

"Minusil 30" (siehe Beispiel 37)	312	Teile
Polyesterlösung in Styrol (wie in Beispiel 37)	50	Teile
Styrol	65	Teile
$\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan	2,98	Teile
1 %ige Hydrochinonlösung in Styrol	1,0	Teil

Dabei wurde eine sehr niederviskose, entflockte Dispersion mit 72 Gew.% Silica erzeugt und beim Härten wie in Beispiel 37 ein Gießkörper von hoher Qualität erhalten. Die Viskositäten und mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

#### Beispiel 39

Die Verfahrensweise von Beispiel 38 wurde wiederholt,

Jedoch unter Weglassung des Silanderivats. Auch hier wurde eine sehr niederviskose Dispersion und ein Gießkörper von hoher Qualität erhalten. Die Viskositäten und mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle IV wiedergegeben.

#### Vergleichsbeispiele L und M

Die Verfahrensweisen von Beispiel 37 und 38 wurden unter Verwendung eines Polyesters auf der Basis von Isophthalsäure von ähnlicher Zusammensetzung jedoch mit einer Säurezahl von 25 mg KOH/g (nicht flüchtig) wiederholt. Die relativ hohe Säurezahl dieses Polyesters, die für handelsüblich erhältliche Polyester typisch ist, besagt, daß dieser einen wesentlichen Anteil von kurzen Ketten mit Dicarbonsäureenden enthält und als Flockungsmittel eher als Dispergierungsmittel wirkt. In beiden Fällen wurde eine Dispersion mit 50 Vol.% Silica (Minusil 30) hergestellt. Die beträchtlich höheren Viskositäten der erhaltenen Dispersionen, wie sie Tabelle IV zu entnehmen sind, lassen deutlich erkennen, daß die Dispersionen ausgeflockt waren.

#### Vergleichsbeispiele N - Q

Diese Beispiele zeigen die Zusammensetzungen von Beispiel 37 bis 39 und Vergleichsbeispiel M ohne Silica-Füllstoff; die Härtingsbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 37. Die Viskositätswerte und anderen Ergebnisse sind in Tabelle IV wiedergegeben.



TABELLE IV

Einzelheiten der Zusammen- setzung	Zusammen- setzung	Brookfield-Vis- kosität (2 Upm, 20°C)	Mechanische Eigenschaften		
			Biegemodul ( $\text{CN m}^{-2}$ )	Biegefestigkeit ( $\text{MN m}^{-2}$ )	Schlagfestigkeit ( $\text{KJ m}^{-2}$ )
Beispiel 37	50 % Polyester mit nSZ* in Styrol:	50 Poise	11,9	113	4,7
	50 Vol. % Silica + Silan				
Vergl.- beispiel N	50 % Polyester mit nSZ + Styrol ; kein Silica	0,9 Poise	2,5	90	nicht geprüft
Vergl.- beispiel L	50 % Polyester mit hSZ in Styrol:	750 Poise	---	nicht geprüft	---
	50 Vol. % Silica + Silan				
Vergl.- beispiel O	50 % Polyester mit hSZ + Styrol; kein Silica	0,6 Poise	---	"	---
Beispiel 38	30 % Polyester mit nSZ in Styrol:	12,7 Poise	12,5	101	4,2
	50 Vol. % Silica + Silan				
Beispiel 39	30 % Polyester mit nSZ in Styrol:	6,5 Poise	12,2	29	2,0
	50 Vol. % Silica				

2449656

509849/0612

2449656

TABELLE IV (Fortsetzung)

Vergl.- beispiel P	30 % Polyester mit nSZ in Styrol: kein Silica	0,12 Poise	keine vollständige Härtung (14 % freies Styrol)
Vergl.- beispiel M	30 % Polyester mit hSZ in Styrol: 50 Vol. % Silica	700 Poise	nicht geprüft
Vergl.- beispiel Q	30 % Polyester mit hSZ in Styrol: kein Silica	0,1 Poise	keine vollständige Härtung (17 % freies Styrol)

Anmerkung: nSZ = niedrige Säurezahl

hSZ = hohe Säurezahl

509849/0612

Aus den Ergebnissen der Tabelle IV folgt, daß Polyester mit niedriger Säurezahl, die eine geringe Wahrscheinlichkeit für den Gehalt bifunktioneller Säurekörper haben, Dispersionen liefern, die von viel geringerer Viskosität sind als solche von Polyestern mit hoher Säurezahl. Beim Härten ergeben die fließfähigen Zusammensetzungen der Beispiele 37 bis 39 Komposits, die fester sind als das Matrixpolymere. Diese Wirkung ist am augenfälligsten bei den Zusammensetzungen mit 30 % nicht-flüchtigem Polyester, da der 30 %ige niederviskose Polyester ohne Füllstoff nicht zu einem homogenen Festkörper härtet.

Patentansprüche

1. Stabile, fließfähige, formbare und härtbare Zusammensetzungen, gekennzeichnet durch

(A) einen organischen flüssigen Präkursor, der zu einem festen Polymeren polymerisierbar ist und eine Viskosität von nicht mehr als 50 Poise bei der Temperatur hat, bei der die Zusammensetzung geformt werden soll,

(B) fein zerteilte Partikel eines oder mehrer anorganischer Füllstoffe mit einem elastischen Schermodul von nicht weniger als  $5 \text{ GN m}^{-2}$ , die zumindest 20 Vol.% der Gesamtzusammensetzung ausmachen, wobei die maximale Größe irgendeines anwesenden Teilchens bei  $100 \mu$  liegt und zumindest 95 % der Teilchenzahl eine Größe von höchstens  $10 \mu$  besitzen und

(C) ein polymeres Dispergierungsmittel, wodurch die Füllstoffteilchen im Zustand einer stabil entflochten Dispersion im polymerisierbaren flüssigen Präkursor gehalten werden, das eine amphipatische Substanz (d.h. eine Substanz mit Affinität zu den beiden Hauptkomponenten) ist, die (i) zumindest eine kettenähnliche Komponente mit einem Molekulargewicht von zumindest 500 enthält, die durch den Präkursor in dem Sinne solvatisiert wird, daß der Präkursor für diese Komponente, wenn sie als unabhängiges Molekül vorläge, bedeutend besser als ein Theta-Lösungsmittel dafür sein würde, wobei diese Komponente

auch mit dem Produkt der Polymerisation des Präkursors verträglich ist, sowie (ii) eine oder mehrere Gruppierungen, die zu einer Assoziation mit den Teilchen des anorganischen Füllstoffs unter Herbeiführung einer Verankerung befähigt sind .

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische flüssige Präkursor ein oder mehrere flüssige äthylenisch ungesättigte Monomere und vorzugsweise einen Ester der Acryl- oder Methacrylsäure umfaßt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Füllstoff durch Siliciumdioxid bzw. Kieselsäure oder ein Aluminiumoxid gebildet wird.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des anorganischen Füllstoffs bei 35 bis 85 Vol.% der Gesamtzusammensetzung liegt.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergierungsmittel ein Polymeres vom ähnlichen Typ wie das durch Polymerisation des flüssigen Präkursors erhaltene mit einem

Molekulargewicht im Bereich von 20 000 bis 200 000 ist, das längs der Polymerkette Gruppen besitzt, die zu einer Assoziation mit den Teilchen des anorganischen Füllstoffs befähigt sind.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch die Anwesenheit eines niedermolekularen Bindemittels mit einer oder mehreren Gruppen, die zu einer Wechselwirkung mit den im anorganischen Füllstoff anwesenden Gruppen befähigt sind sowie auch einer oder mehreren Gruppen, die mit dem durch Polymerisation des flüssigen Präkursors gebildeten Polymeren copolymerisieren oder Pfropfungen eingehen können.

7. Verfahren zur Herstellung einer stabilen, fließfähigen, formbaren und härtbaren Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die fein zerteilten Partikel (B) des anorganischen Füllstoffs in dem organischen flüssigen Präkursor (A) in Gegenwart des polymeren Dispergierungsmittels (C) dispergiert.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die fein zerteilten Partikel des anorganischen Füllstoffs in situ durch Zerkleinern bzw. Mahlen von groben, nicht-kolloidalen Teilchen erzeugt werden.

-94-

9. Verfahren zur Herstellung von Mehrkomponenten-Komposits, dadurch gekennzeichnet, daß man eine härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1 insbesondere unter Zugabe eines Initiators und/oder Erwärmung in gewünschter Form aushärten läßt, ggf. in Anwesenheit von weiteren Verstärkungsmittel wie insbesondere Glasfasern.

509849/0612

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**